

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert BITTEL

1^{RE} THÈSE. - Etude de la solubilisation des éléments
utiles aux végétaux, en vue de l'appréciation de la
fertilité minérale des sols.

2^E THÈSE. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 9 Mars 1956 devant la Commission d'examen

MM. WURMSER, *Président*

FROMAGEOT }
CHOUARD } *Examineurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert BITTEL

1^{RE} THÈSE. - Etude de la solubilisation des éléments
utiles aux végétaux, en vue de l'appréciation de la
fertilité minérale des sols.

2^E THÈSE. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 9 Mars 1956 devant la Commission d'examen

MM. WURMSER, *Président*

FROMAGEOT }
CHOUARD } *Examineurs*



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen J. PERES

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	GALLIEN	T Embryologie.
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.	EICHHORN	T Biologie Végétale (P.C.B.).
R. LEVY	T Physiologie comparée.	DE CUGNAC	Biologie Végétale (P.C.B.).
FOCH	T Mécanique physique et Expérimentale.	Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique.
PAUTHENIER	T Electrotechnique générale.	THELLIER	T Physique du Globe.
DE BROGLIE	T Théories physiques.	AUDUBERT	T Electrochimie.
JOB	T Chimie générale.	L'HERITIER	T Génétique.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	GRIVET	T Radioélectricité.
GARNIER	T Géométrie supérieure.	PONCIN	T Mécanique des fluides.
PERES	T Mécanique des fluides et applications.	THIRY	T Mécanique appliquée.
LAUGIER	T Physiologie générale.	DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres.
M. CURIE	T Physique (P.C.B.).	QUELET	T Chimie organique.
BARRABE	T Géologie struct. et appliquée.	CAGNIARD	T Géophysique appliquée.
G. DARMOIS	T Calcul des probabilités et Physique Math.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.
J. BOURCART	T Géographie physique et Géologie dynamique.	CUVILLIER	T Géologie struct. et Géologie appliquée.
Mme JOLIEOT-CURIE	T Physique nucléaire et Radioactivité.	JUNG	T Pétrographie.
PLANTEFOL	T Botanique.	TRILLAT	T Chimie physique.
CABANNES	T Recherches physiques.	WIEMANN	T Chimie (M.P.C.).
GRASSE	T Evolution des êtres organisés.	JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste.
PREVOST	T Chimie organique.	VASSY	Physique de l'atmosphère.
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie.	DESTOUCHES	Théories physiques.
CHAUDRON	T Chimie appliquée.	M. PRUVOST	T Géologie.
WYART	T Minéralogie.	AMIEL	T Chimie (P.C.B.).
TEISSIER	T Zoologie.	HOCART	T Minéralogie.
MANGENOT	T Biologie végétale.	J.-P. MATHIEU	T Physique (P.C.B.).
P. AUGER	T Physique quantique et Relat.	COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.).
MONNIER	T Physiologie des fonctions.	MAY	Biologie animale (P.C.B.).
PIVETEAU	T Géologie.	CHOQUET	T Calcul différentiel et intégral.
ROCARD	T Physique (E.N.S.).	FELDMANN	Biologie (P.C.B.).
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.).	GUINIER	T Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T Chimie générale.	JOST	T Biologie (P.C.B.).
FAVARD	T Mécanique générale.	FORTET	T Calcul des probabilités.
COULOMB	T Physique du Globe.	SCHWARTZ	T Méthode Mathématique de la Physique.
Mlle COUSIN	T Biologie animale (P.C.B.).	CHOUARD	T Physiologie végétale.
CHRETIEN	T Chimie minérale.	MALAVARD	T Aviation.
P. DRACH	T Zoologie.	BRELOT	T Calcul différentiel.
KASTLER	T Physique.	NORMANT	T Chimie (P.C.B.).
EPHRUSSI	T Génétique.	BENARD	Chimie (P.C.B.).
WURMSER	T Biologie Physico-chimique.	BUVAT	Botanique (E.N.S.).
RIVIERE	T Géologie (S.P.C.N.).	DUGUE	T Statistiques mathématiques.
GAUTHERET	T Biologie végétale (P.C.B.).	GELOSO	Chimie (S.P.C.N.).
LUCAS	T Physique.	SOULAIRAC	T Psychophysiologie.
A. THOMAS	T Biologie cellulaire.	ULRICH	T Physiologie végétale.
ARNULF	T Optique appliquée.	MARECHAL	T Optique théorique et appliquée.
M. MORAND	T Physique.	KIRRMANN	T Théories chimiques.
SOLEILLET	T Physique.	CHADEFAUD	Botanique.
FORTIER	T Mécan. expér. des fluides.	DESTRIAU	Physique (M.P.C.).
DANJON	T Astronomie.	Mlle LE BRETON	Physiologie générale.
FROMAGEOT	T Chimie biologique.	SALEM	Mathématiques générales.
LAPORTE	T Physique générale et radioact.	ESCLANGON	T Physique (P.C.B.).
JANET	T Mécanique analytique et mécanique céleste.	LELONG	T Mathématiques générales.
PETIT	T Biologie maritime.		
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.		

Secrétaire général C. MONIER

A la mémoire de mon père,

A ma mère.

ETUDE SUR LA SOLUBILISATION DES ELEMENTS
UTILES AUX VEGETAUX EN VUE DE L'APPRECIATION
DE LA FERTILITE MINERALE DES SOLS

--oOo--

INTRODUCTION

Deux groupes de méthodes ont été proposées pour étudier l'aptitude des sols à satisfaire les besoins des végétaux :

1°- On peut examiner la plante elle-même et observer les signes de carence éventuelle, ou dans un esprit assez voisin, faire l'analyse chimique de la plante, notamment de certains organes : on détermine ainsi les quantités des divers éléments minéraux effectivement prélevés par les plantes.

2°- On peut également analyser le sol et ainsi connaître la composition du milieu où les plantes puisent leurs aliments. On constate alors que, seule, une partie des principes minéraux présents dans le sol est assimilable.

Il a évidemment paru très intéressant de déterminer les réserves assimilables du sol, en ce qui concerne chacun des éléments utiles aux plantes, c'est-à-dire les quantités d'éléments utilisables à échéance plus ou moins lointaine sans cependant être trop éloignée. Cette notion a conduit au développement de méthodes d'analyse du sol qui utilisent le plus souvent des réactifs acides : solutions d'acide carbonique (39, 47, 134), solutions d'acides organiques tels que l'acide citrique (DYER) (53), solutions tamponnées (tampon lactique suivant EGNER (54, 55) et tampons acétiques (40), solutions très diluées d'acides forts, en particulier NO_3H (SCHLOESING) (146). Les quantités de cations échangeables

en présence de sels neutres constituent d'autre part, des réserves assimilables à échéance moyenne.

Bien que certaines techniques aient permis d'obtenir des renseignements en accord avec l'expérimentation agronomique, on doit reconnaître que, le plus souvent, les méthodes en usage manquent d'une base expérimentale solide; l'origine dans le sol des éléments solubilisés par le réactif d'extraction n'a pas été toujours suffisamment précisée, et, par suite, les interprétations agronomiques auxquelles ces techniques ont donné lieu sont restées conventionnelles.

Il semble légitime de considérer que le passage du sol à la plante des "éléments fertilisants" résulte d'un échange entre les éléments du sol et les ions H^+ "excrétés" au niveau des racines. On peut concevoir cette excrétion de plusieurs manières : le schéma le plus simple consiste à rapporter ce phénomène au rejet de CO_2 lors de la respiration végétale. Mais d'autres mécanismes sont possibles : les racines peuvent "excréter" d'autres acides que l'acide carbonique; la vie microbienne particulièrement intense dans la rhizosphère tend à une acidification de cette dernière, soit par le dégagement de CO_2 , soit par la production d'acides variés (acides organiques, NO_3H résultant de la nitrification, SO_4H_2 , produit de l'oxydation microbiologique des sulfures...). On peut encore concevoir l'absorption des principes minéraux par les végétaux comme le résultat d'un échange entre les ions H^+ appartenant aux tissus des racines et les cations du sol, et cet échange équivaut à un rejet d'ions H^+ . Les ions H^+ interviennent très vraisemblablement dans la "respiration d'anion", mécanisme actif permettant l'absorption des anions (LUNDEGARDH) (cf. par ex 100, 136)

L'extraction naturelle des éléments serait donc l'oeuvre des ions H^+ . Mais, en raison de la contrainte exercée par le sol à l'égard de toute acidification, la solubilisation des principes fertilisants est le résultat d'une

tendance à l'acidification bien plus que celui d'une acidification véritable. Aussi l'action des réactifs acides utilisés au laboratoire paraît-elle plus énergique que celle des racines.

L'objet initial de mon travail a été de rechercher s'il était possible de tenir compte des conceptions théoriques précédentes en vue de perfectionner les méthodes d'appréciation de la fertilité minérale des sols.

Le problème d'ordre physiologique de l'entrée dans la plante des "éléments fertilisants" a fait l'objet de nombreux travaux qui, déjà, permettent d'avoir une idée d'ensemble sur les mécanismes mis en oeuvre par la plante pour prélever ses aliments dans le sol et autorisent de fructueuses hypothèses quant à la nature des groupements chimiques du cytoplasme accepteurs des éléments du sol. En revanche, les conceptions sur la nature et le comportement des groupements du sol qui jouent le rôle de donateurs d'éléments aux plantes ont perdu rapidement leur trop grande simplicité, et c'est devant un ensemble imposant de données très dispersées que se trouve actuellement le chimiste : dans le triptyque : donateurs du sol - mécanismes de prélèvement - accepteurs cytoplasmiques, c'est le premier volet dont le déchiffrement paraît être le plus laborieux. Or on ne pourra se prévaloir d'une technique fidèle d'appréciation des quantités utiles aux végétaux qu'après avoir comblé cette lacune.

C'est pourquoi j'ai cru indispensable de réserver dans mon travail la place la plus importante à des recherches théoriques dans le but d'apporter une contribution à la connaissance de la nature et du fonctionnement des groupements du sol donateurs des "éléments fertilisants".

Je suis heureux d'exprimer ici mes sentiments de profonde reconnaissance à mon Maître, Monsieur le Professeur LAVOLLAY, pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués et le constant intérêt qu'il m'a témoigné au cours de mes recherches.

Je tiens également à exprimer toute ma respectueuse gratitude à Messieurs les Professeurs, Président et Membres du Jury.

J'ai effectué les présentes recherches au Conservatoire National des Arts et Métiers, en qualité de Boursier de Recherches, puis d'Assistant à la chaire de Chimie Agricole et Biologique. Qu'il me soit permis de présenter mes sentiments de sincère reconnaissance à Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique ainsi qu'à Monsieur le Directeur du Conservatoire National des Arts et Métiers.

PREMIERE PARTIE

C H A P I T R E I

TECHNIQUES ANALYTIQUES; EXTRACTION ET DOSAGES DES ELEMENTS DU SOL

A/- Méthode générale d'extraction des éléments du sol.

De nombreux travaux ont montré qu'on pouvait légitimement considérer le passage du sol aux racines des éléments utiles aux végétaux comme un échange entre les éléments du sol et les ions H^+ produits dans la rhizosphère. On est par suite conduit à étudier la solubilisation par les ions H^+ des éléments du sol. Le pouvoir tampon et le pouvoir neutralisant des sols limitent d'ailleurs fortement l'amplitude des variations de pH qui devraient en résulter : l'emploi de réactifs d'extraction dont le pH est égal à celui du sol en place devrait donc permettre d'obtenir une mesure satisfaisante des quantités facilement assimilables par les végétaux.

Mais si on admet le rôle prédominant des ions H^+ dans l'absorption radiculaire, on est conduit à penser que les sols seraient plus ou moins aptes à céder leurs principes fertilisants suivant que l'effet solubilisant d'une très faible élévation de la concentration des réactifs en ions H^+ sera capable d'accroître de façon plus ou moins importante les quantités extraites.

Il est, d'autre part, souhaitable d'évaluer les réserves potentielles assimilables dont le maintien à un niveau élevé est évidemment une des conditions d'une bonne fertilité minérale du sol. Suivant l'explication proposée pour expliquer l'entrée des éléments chez la plante, ces réserves seraient mesurées par les quantités d'éléments solubilisés par un réactif acide convenablement choisi.

L'étude de ces différents facteurs de la fertilité minérale nécessite donc l'extraction des éléments par des solutions dont le pH serait échelonné de 7,5 (pH des sols calcaires) à 2,5, pH des réactifs usuels d'extraction des réserves assimilables.

Il est évidemment commode d'effectuer des extractions à des pH contrôlés. Il faudrait donc utiliser des solutions de pouvoir tampon élevé, dont le pH ne serait pas modifié par le contact avec le sol, c'est-à-dire des solutions tampons suffisamment concentrées. Mais, de nombreux expérimentateurs, CHAMINADE (27) et LAVOLLAY (91) en particulier, ont attiré l'attention sur l'intérêt qu'il y aurait à employer des solutions dont les concentrations moléculaires seraient aussi voisines que possible de celles des solutions des sols; or l'effet différentiel d'une variation de l'acidité des solutions sur les quantités solubilisées peut n'être pas le même suivant qu'on utilise des réactifs d'extraction plus ou moins dilués.

Il est enfin souhaitable de réduire l'importance des phénomènes de double décomposition indépendants des ions H^+ : Aucun ion capable de donner des complexes stables avec les éléments étudiés ou de les précipiter ne doit donc être présent dans les réactifs d'extraction.

Ces raisons m'ont conduit à employer des solutions tampons acétate-acide acétique ou des solutions d'acide acétique : les solutions acétate - acide acétique présentent un pouvoir tampon élevé de pH 6 à pH 4, les

acétates de Ca, Mg, K, Cu et Zn sont "solubles"; les complexes acétiques n'ont qu'une stabilité relativement faibles.

Les phénomènes de double décomposition entre les carbonates alcalino-terreux et les solutions de sels d'ammonium sont beaucoup plus intenses que ceux existant entre ces carbonates et les sels de sodium (91). D'autre part, en présence d'ions NH_4 , les ions Cu^{++} et Zn^{++} peuvent former des complexes solubles. C'est pourquoi, j'ai utilisé des tampons acétate de sodium - acide acétique pour extraire le calcium, le magnésium, le phosphore, le cuivre et le zinc. Par contre, en ce qui concerne le potassium, aucune double décomposition de ces natures n'est à craindre : le dosage du potassium en présence de très grandes quantités de sodium étant quasi impossible, j'ai, pour extraire cet élément, utilisé des tampons à l'acétate d'ammonium.

Les réactifs d'extraction doivent évidemment être préparés à l'aide de produits purs : sels et acides "purs pour analyse", eau distillée. Cependant les produits commerciaux et l'eau monodistillée contiennent des quantités appréciables d'ions de métaux lourds, en particulier de cuivre et de zinc, et leur emploi conduirait à des résultats erronés en ce qui concerne ces 2 éléments. Pour préparer les réactifs devant servir à l'extraction de Cu et de Zn, j'ai utilisé de l'eau bidistillée dans un appareil en pyrex; les solutions obtenues sont ensuite purifiées avec soin : dans ce but, j'ai utilisé la diphénylthiocarbazone ou dithizone en solution dans le tétrachlorure de carbone, qui permet de séparer la quasi totalité des traces de Cu et de Zn présentes dans la solution aqueuse. La purification des réactifs de pH supérieur à 4 est aisée, car Cu et Zn sont aisément extractibles à l'état de dithizonates à partir de solutions de pH supérieur ou égal à 4. Par contre celle des réactifs plus acides ne peut pas être réalisée avec sûreté par la méthode précédente, car le coefficient de

partage du Zn entre la phase organique et la solution aqueuse (x) n'est pas suffisamment élevé dès que le pH est inférieur à 3,5, du moins lorsqu'on n'utilise pas un excès considérable de dithizone. On opère alors de la manière suivante : la solution neutre d'acétate de sodium servant à la confection des réactifs acides est purifiée par la dithizone; l'acide acétique cristallisable contient relativement très peu de Cu et de Zn; son addition n'introduit donc que des traces infimes de ces éléments. Il est cependant prudent de doser avec soin les traces de Cu et de Zn présentes dans les solutions les plus acides afin d'en tenir compte éventuellement.

Techniques standard d'extraction : Sur chacun des échantillons de sols, j'ai effectué les séries d'extractions suivantes :

1°- extractions par des solutions acétiques de concentrations variées, le pH final des extraits étant échelonné de 7 à 2.5.

2°- extractions par des tampons acétate-acide acétique de concentration initiale égale à $\frac{M}{50}$ en acétate de sodium ou d'ammonium (tampons $\frac{N}{50}$) et de pH variés.

3°- série identique d'extractions par des tampons de concentration en acétate égale à M (tampons N).

4°- pour certains échantillons, série identique d'extractions par des tampons $\frac{N}{10}$ en acétate alcalin (tampons $\frac{N}{10}$).

Après agitation durant 1 heure de 10 ou 20 g d'échantillon avec 100 ou 200 cm³ de réactifs, les liquides sont



d'où $\left| \frac{\text{Zn Dz}_2}{\text{Zn}^{++}} \right|_{\text{CCl}_4} = k \left| \frac{\text{DzH}}{\text{H}^{+}} \right|_{\text{eau}}^2$ avec $k \neq 500$: le coefficient de partage est donc proportionnel au carré de la concentration de la dithizone en excès et inversement proportionnel au carré de la concentration en H^{+} .

filtrés, le pH des filtrats est mesuré à l'électrode de verre et les éléments solubilisés sont dosés sur des parties aliquotes des extraits.

J'ai constaté qu'en réduisant de moitié ou en doublant la durée du contact sol-solution, on modifiait peu les quantités extraites.

L'expérience montre que la méthode d'extraction donne des résultats reproductibles : si on effectue 5 extractions parallèles sur des portions aliquotes d'un même échantillon et si on dose ensuite les éléments solubilisés par les techniques dont on trouvera ultérieurement les références, l'écart maximum par rapport à la moyenne est approximativement égal à 10 p. 100, l'écart type représente en général moins du dixième de la quantité solubilisée, l'erreur type relative est inférieure à 5 p.100.

Résultats de 5 extractions parallèles sur 5 portions aliquotes de l'échantillon Cheny (extraction par le tampon N de pH : 4,8.						
Q ^{tés} solubilisées en mg p.kg	Ca	Mg	K	P	Cu	Zn
	2000	100	110	14	0,8	3
	1800	95	100	12	0,7	3,5
	2100	105	100	14	0,75	3,3
	2100	100	110	14	0,9	2,8
	2000	105	120	15	0,8	2,8
moyenne	2000	101	108	14	0,8	3,1
écart type	120	4	8	1,1	0,15	0,3
erreur type	55	2	4	0,5	0,07	0,13

B/- Déterminations analytiques.

1°- Déterminations préliminaires faites sur l'échantillon de sol séché et tamisé (tamis à trous ronds de 2 mm de diamètre).

Dosage du C organique : oxydation par le bichromate de potassium en excès en milieu sulfurique-titrage en retour au moyen d'un sel ferreux (1).

Dosage de l'argile : oxydation des matières organiques par l'eau oxygénée - dispersion des colloïdes argileux après décomposition du calcaire-détermination de l'argile par la méthode par sédimentation.

Dosage du calcaire : mesure rapide du CO_2 dégagé par action de ClH , appareil : calcimètre Bernard.

détermination du pH : technique originale décrite dans la 2^e partie de mon mémoire.

2°- Dosages des éléments solubilisés :

a) traitements préalables : évaporation des solutions, traitement du résidu salin par l'eau régale, puis par l'acide nitrique - reprise du résidu par de l'eau bouillante additionnée de quelques gouttes d'acide nitrique-filtration.

Ces opérations ont pour résultat :

- 1/- de détruire les matières organiques des extraits
- 2/- de déplacer l'acide acétique et les ions Cl^- qui gêneraient le dosage ultérieur du phosphore.
- 3/- de casser les sels ammoniacaux gênants pour le dosage ultérieur du potassium.

Le microdosage du cuivre et du zinc est effectué directement sur des fractions aliquotes des extraits.

En effet : 1°/ la présence de petites quantités de matières organiques ne gêne pas l'extraction de ces éléments à l'état de dithizonates;

2°/ les traitements acides risqueraient d'introduire des quantités importantes d'impuretés cuivriques et zinciques.

b) techniques de dosages :

- calcium : précipitation à l'état d'oxalate de Ca et manganimétrie.
- magnésium : précipitation du 8- oxyquinoléinate de magnésium après séparation du Ca. Dosage de l'oxyquinoléine du précipité par électrophotométrie grâce à la coloration intense du complexe : fer-oxyquinoléine (12).
- potassium : précipitation du cobaltinitrite mixte de K et Na et dosage manganimétrique des nitrites du précipité (modification personnelle de la technique de LEULIER, VELLUZ et GRIFFON) (92).
- phosphore : colorimétrie du complexe bleu obtenu par réduction du phosphomolybdate par le sulfite de sodium et l'hydroquinone (technique de BELL, DOISY et BRIGGS, adaptée par MACHEBOEUF) (106).
- cuivre et zinc : extraction du Cu et du Zn par la diphénylthiocarbazone ou dithizone en excès en solution dans CCl_4 à partir de solutions acétiques de pH voisin de 4 (LINDENBERG, 1940, comm. personnelle).
- aluminium : test rapide au moyen de l'hématoxyline (d'après SANDELL) (141).
- fer : colorimétrie du complexe rouge orthophénanthroline Fe^{++} (155).

- manganèse : a) oxydation à l'état de MnO_4K par le périodate de K et colorimétrie (166, 35)

b) formation du complexe brun :

Mn^{3+} - formaldoxime après élimination du fer par le sulfocyanure et l'alcool amylique (86).

C/- Expression des résultats :

En chimie agricole, on a actuellement l'habitude d'exprimer les résultats des dosages de Ca, de Mg et de K en milliéquivalents-grammes d'éléments pour 100 g ou pour 1 kg de terre, ou bien en milliéquivalents-grammes pour 1 l. d'extrait. En ce qui concerne le phosphore, par contre, les résultats sont donnés en mg d'anhydride phosphorique P_2O_5 par kg de sol ou par l. de solution. Quand il s'agit d'un oligoélément, les valeurs sont évaluées en mg d'élément par kg de sol ou par l. d'extrait.

J'ai pensé qu'il était préférable d'exprimer les résultats d'une manière uniforme en mg d'élément par kg de terre ou, d'une manière équivalente, en mg pour 10 l. d'extrait.

Le mode d'expression par milliéquivalents présente en effet, à mon avis, plusieurs inconvénients :

1°- en calculant les quantités extraites en milliéquivalents pour un poids donné de sol, on paraît supposer implicitement que l'élément solubilisé se trouvait dans l'échantillon sous forme d'un ion simple, ce qui parfois est inexact;

2°- exprimer les résultats en milliéquivalents par l. d'extrait laisserait supposer que l'élément se trouve dans l'extrait sous forme d'un ion simple ou s'y trouve à l'état de sel dissous, ce qui parfois est inexact;

3°- enfin, une quantité calculée en milliéquivalents-grammes ne fournit pas d'indication immédiatement sensible quant à sa masse, comme c'est évidemment le cas lorsque la quantité est exprimée en mg. par kg.

CHAPITRE II

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ETAT DANS LE SOL DU CALCIUM, DU MAGNESIUM, DU POTASSIUM, DU PHOSPHORE, DU CUIVRE ET DU ZINC

a) Etat dans le sol du Ca, du Mg, du K.

Le calcium, le magnésium et le potassium sont présents dans les sols sous des états très divers.

On les trouve à l'état d'ions dans la solution du sol : leur concentration totale est très variable suivant les sols et, pour un même sol, suivant les conditions météorologiques, l'intensité de la vie microbienne et évidemment suivant les quantités d'engrais ou d'amendements apportés; en général, plus l'humidité est élevée et plus la concentration de la solution du sol est faible; une vie microbienne intense tend à accroître la concentration de la solution du sol. (71, 23). Le calcium est, des 3 éléments, celui dont la concentration est habituellement la plus grande dans les solutions des sols des régions tempérées humides (concentrations comprises entre $\frac{N}{200}$ et $\frac{N}{50}$); les concentrations en K et Mg sont beaucoup plus faibles (presque toujours inférieures à $\frac{N}{200}$).

Dans les sols des régions non arides, les sels directement solubles sont dissous dans la solution du sol; cependant le sulfate de Ca, malgré sa solubilité relativement grande, s'y trouve assez souvent à l'état cristallisé (gypse, anhydrite).

Les combinaisons salines du Ca et du Mg, peu solubles dans l'eau, mais solubles dans les acides sont très abondantes dans certains sols : ce sont surtout des carbonates simples, des carbonates mixtes (dolomite) et des phosphates. Ca et Mg peuvent en outre être liés à l'acide phosphorique de combinaisons organiques assez répandues dans les sols (phytates et nucléinates).

Les ions Ca, Mg, K sont adsorbables par les colloïdes du sol. Des combinaisons d'adsorption, ils peuvent être plus ou moins facilement déplacés par échange avec d'autres cations, en particulier avec les ions H^+ . L'affinité du potassium pour les colloïdes est en général moindre que celle des alcalinoterreux, mais, en ce qui concerne les argiles, il existe d'assez grandes différences spécifiques (65, 66, 114, 118, 119). D'autre part, la stabilité des combinaisons d'adsorption est d'autant plus grande que le colloïde est plus désaturé (80a, 118, 119).

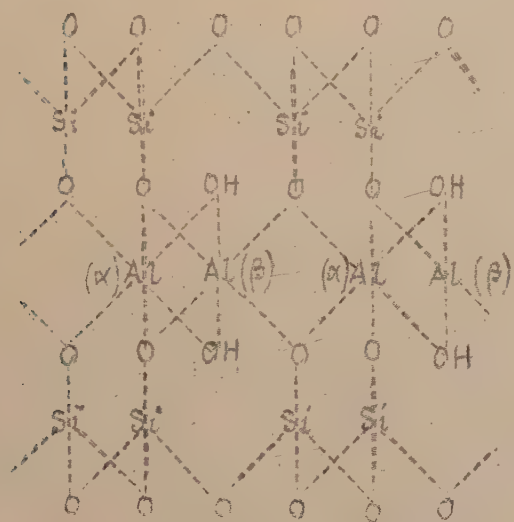
Les ions Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ fixés à la surface de certaines argiles feuilletées peuvent migrer entre les feuillets puis à l'intérieur des réseaux cristallins de chaque feuillet : on dit alors que ces éléments se trouvent à l'état rétrogradé. On admettra aisément que la rétrogradation, ou, comme on dit aussi, la sorption d'un élément ait pour effet d'en diminuer la mobilité dans le sol.

On peut concevoir le phénomène de rétrogradation de deux manières différentes :

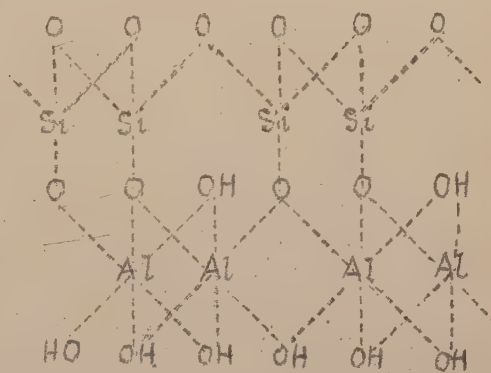
1°- La structure des argiles comporte une série de couches successives siliciques et aluminiques : dans le cas des kaolinites, le feuillet élémentaire comprend une couche

de silice tétraédrique adjacente à une couche d'alumine octaédrique; l'intervalle des feuillets est constamment égal à $7 \text{ \AA}$, les couches externes de 2 feuillets voisins étant jointes par des liaisons hydrogène.

Dans le cas des montmorillonites, la couche d'alumine octaédrique est comprise entre deux couches de silice tétraédrique, l'intervalle entre les feuillets est variable, mais, dans des conditions d'humidité moyenne, il est approximativement égal à $15 \text{ \AA}$ (cf. fig.).



feuille de la montmorillonite



feuille de la kaolinite

A l'adsorption initiale des ions en surface peut succéder une pénétration entre les feuillets. Cette rétrogradation est évidemment d'autant plus aisée que le diamètre du cation est plus petit et que l'écartement des feuillets est plus grand (WIEGNER, 1935) (174) : on comprend donc que les phénomènes de rétrogradation soient faibles ou inexistant dans le cas des kaolinites, mais qu'ils soient intenses dans celui des montmorillonites, que ces phénomènes soient, tous autres facteurs égaux, plus importants pour l'ion K^+ (rayon de l'ion hydraté : $3,8 \text{ \AA}$) que pour l'ion Ca^{++} (rayon de l'ion hydraté $9,6 \text{ \AA}$).

2°- Les ions fixés sur les surfaces internes des feuillets peuvent ensuite prendre la place d'ions faisant partie intégrante du réseau cristallin (138). Ce phénomène n'est possible en principe que si le diamètre de l'ion est suffisamment petit pour que l'ion puisse trouver une place entre les oxygènes et les oxhydriles du réseau : un tel remplacement est par suite irréalisable dans le cas des kaolinites, puisque Si et Al sont seuls suffisamment petits pour pouvoir s'insérer dans les mailles; mais il est possible dans le cas des montmorillonites dont le réseau cristallin n'a pas de dimensions stables. On doit d'ailleurs remarquer que l'ion Mg et les ions capables d'occuper la position centrale dans l'octaèdre habituellement aluminique ont des rayons qui n'excèdent pas de beaucoup le rayon de la cavité octaédrique (0,55 Å).

Les remplacements "isomorphes" des ions Al^{+++} par des ions Mg^{++} ont pour résultats d'accroître la charge négative des colloïdes : aux charges négatives résultant de la dissociation des OH^- périphériques viennent s'ajouter des charges négatives localisées au voisinage des points de remplacements; c'est d'ailleurs à ces charges internes que sont imputables les fixations de cations entre les feuillets.

Une alternative d'humectations et de dessications favorise la rétrogradation du potassium : la dessication provoque le retrait des argiles préalablement gonflées et par suite la fermeture de leur réseau cristallin; les ions K^+ fixés entre les feuillets s'y trouvent alors coincés et ne peuvent plus être échangés (93, 109).

CHAMINADE (1936) (28) a montré que la rétrogradation du potassium était entravée par une acidification. D'après STANFORD (1947) (151) et KARLSSON (1952) (87) les ions H^+ , ainsi que les ions Fe^{+++} et Al^{+++} présents dans les espaces interlamellaires des argiles acides empêchent la fixation interne de cet élément. Il semble que la présence d'ions Ca^{++} favorise au contraire la sorption de K^+ ; la fixa-

Rayons des cations non hydratés (en Å)

éléments donnant lieu à des remplacements
"isomorphes"

Si : 0,39	Ti : 0,64	Na : 0,98
Al : 0,57	Cr : 0,64	
	Fe ⁺⁺⁺ : 0,67	Ca : 1,06
	Mg : 0,78	
	Li : 0,78	K : 1,33
	Fe ⁺⁺ : 0,83	NH ₄ : 1,43
	Zn : 0,83	
	Mn : 0,91	Ba : 1,43

Eléments présents dans quelques minéraux argileux
du type montmorillonite (d'après des données bibliographiques
variées empruntées à MARSHALL (114a)).

	couche Si tétraédrique	couche Al octaédrique
Montmorillonite	Si , Al	Al, Fe, Mg, Ti
Hectorite	Si , Al	Mg, Al, Fe, Li
Vermiculite	Si , Al	Mg, Fe, Al, Mn
Glaucosite	Si , Al	Fe, Al, Mg
talc	Si	Mg
Sauconite	Si , Al	Zn.

tion interne d'ions Ca^{++} provoquerait un écartement des feuillets, ce qui aurait pour effet de faciliter les mouvements de l'ion K^+ .

Il paraît bien prouvé que les éléments échangeables sont assimilables par les végétaux, et qu'une fraction du potassium rétrogradé peut être facilement absorbée par les racines (63, 32, 19). La production d'ions H^+ dans la rhizosphère serait donc suffisante pour mobiliser une partie du potassium sorbé.

Le calcium, le magnésium et le potassium entrent dans la constitution de nombreux minéraux très peu solubles, en particulier des silicates. Ces formes fixes peuvent être considérées comme des états ultimes de rétrogradation.

Equations d'échanges des cations :

La notion de bases échangeables est d'une importance considérable dans tous les problèmes où on envisage la physico-chimie du sol à la fois des points de vue statique, dynamique et cinétique. C'est pourquoi, de très nombreux expérimentateurs ont entrepris des recherches dans le but de pénétrer le mécanisme des réactions d'échange et de formuler les relations mathématiques qui en rendent compte.

WAY (168) et THOMPSON (156) (1850), à qui on doit la découverte des phénomènes d'échange de cations ont considéré ces réactions comme de simples réactions chimiques. C'est semble-t-il VAN BEMMELEN (163) qui, le premier, en 1888, a développé une théorie colloïdale, en formulant l'hypothèse suivant laquelle le pouvoir adsorbant du sol était dû aux "hydrogels" qu'il contient. Depuis cette époque, WIEGNER (1912 et 1931) (171, 173), GEDROIZ (66) et surtout MATTSON (117) à partir de 1930 ont précisé cette conception. Mais une réaction ne tarda pas à se manifester à cette même époque et depuis, de nombreux expérimentateurs ont à nouveau tenté de vérifier les lois classiques des équilibres chimiques, puis celles de la cinétique chimique.

Pour rendre compte des phénomènes d'échanges de cations, on dispose donc actuellement d'équations variées, qu'on peut classer sous 3 rubriques :

- 1°- équations d'adsorption,
- 2°- équations dérivées de la loi d'action de masses,
- 3°- équations "cinétiques".

1°- Equations d'adsorption : L'équation de Freundlich (1909) proposée pour l'étude de l'adsorption des gaz par les solides a été et est encore souvent utilisée pour représenter mathématiquement les échanges de cations dans les sols; on l'écrit : $y = k x^m$, y étant la quantité de cations prélevée à partir de la solution par un poids donné de sol, x, la quantité de cations restant en solution au moment de l'équilibre, k et m, des constantes.

L'équation de WIEGNER et JENNY (1927) (175) est une simple variante de l'équation de FREUNDLICH : a étant la concentration initiale de la solution, c la concentration du cation introduit dans la solution et restant dans celle-ci à l'équilibre, k et p des constantes, on aurait

$$a - c = k \left(\frac{c}{a - c} \right)^{\frac{1}{p}} \quad \text{d'où :}$$

$(a - c) \left(1 + \frac{1}{p} \right) = k \cdot c^{\frac{1}{p}}$, relation qui s'écrit facilement sous la forme $y = k c^{\frac{1}{p}}$, où y est la quantité fixée et c la concentration de la solution lors de l'équilibre.

Supposons qu'on traite une argile Ca par une solution d'un sel de Na; à l'équilibre on aura

$$\frac{Na}{\text{fixe}} = k \frac{Na}{\text{Solution}^{\frac{1}{p}}}$$

La fixation des ions Na^+ s'accompagnant de la solubilisation d'une quantité équivalente de Ca^{++} , on a :

$$/\text{Na}/_{\text{fixe}} = /\text{Ca}/_{\text{Solubilisé}} \text{ et par suite}$$

$$/\text{Ca}/_{\text{Solub.}} = k /\text{Na}/_{\text{Solub.}}^{\frac{1}{m}} \quad \text{Si 2 ions } M_1 \text{ et } M_2$$

s'échangent mutuellement, on a à l'équilibre
$$/M_2/_{\text{Solution}} = k /M_1/_{\text{Solution}}^{\frac{1}{m}}$$
 Ces relations du type $y = kx^m$ s'écrivent évidemment $\log y = \log k + m \log x$.

Ces lois ne prévoient pas de maximum pour y, quantité adsorbée, lorsque x croît indéfiniment. Or, les phénomènes d'adsorption sont évidemment limités : par la capacité d'échange des colloïdes d'une part, par la teneur du sol en colloïdes d'autre part. Elles ne représentent donc fidèlement les phénomènes d'échange que si ces derniers peuvent approximativement être considérés comme illimités, c'est-à-dire si les concentrations x et y sont suffisamment faibles.

LANGMUIR (1918) (90) a proposé, pour l'adsorption d'une couche monomoléculaire de gaz par un solide, la formule :

$$y = \frac{k \cdot s \cdot c}{1 + kc} \quad : y = \text{nombre de molécules adsorbées,}$$

s = adsorption maximum, c = nombre de molécules restant non adsorbées à l'équilibre, k = constante.

Si c devient très grand, y tend vers s. Au contraire des lois "paraboliques" de FREUNDLICH, WIEGNER et JENNY, la loi de LANGMUIR, de type "hyperbolique" prévoit une limite pour les phénomènes d'adsorption.

2°- Equations dérivant de la loi d'action de masses :

L'application de la loi d'action de masses suppose que les ions adsorbés et les ions en solution peuvent être déterminés expérimentalement. Or, suivant DAVIS (1945)

(38), l'échange des cations devrait être considéré comme un simple réarrangement des cations dans la double couche entourant les micelles colloïdales et non comme une réaction chimique. Il semble cependant que ce soit là une conception extrême : en fait, depuis longtemps, on a considéré le système sol - solution comme un ensemble de 2 phases bien distinctes.

GANS (1913), KORNFIELD (1918), puis KERR (1928) (88) ont proposé d'appliquer la loi d'action de masses aux équilibres,



$$\frac{Na_{\text{ads.}}}{K_{\text{ads.}}} \frac{K}{Na} = k \quad (a)$$

$$\frac{K^2_{\text{ads.}}}{Ca_{\text{ads.}}} \frac{Ca}{K^2} = k \quad (b)$$

les symboles entre traits verticaux représentant des concentrations, VANSELOW (164) a apporté quelques corrections à ces équations. Suivant cet auteur, mieux vaudrait écrire l'équation (a) sous la forme :

$$\frac{Na_{\text{ads.}}(K)}{K_{\text{ads.}}(Na)} = k', \quad (c)$$

les symboles entre traits verticaux désignant des concentrations, les symboles entre crochets, des activités.

MATTSON (120) a proposé de considérer les réactions d'échange comme des équilibres de membranes de DONNAN : on pourrait écrire

$$\frac{K_{\text{solubilisé}}}{K_{\text{fixé}}} = \frac{Na_{\text{solubilisé}}}{Na_{\text{fixé}}} = \sqrt{\frac{Ca_{\text{solubilisé}} \dots \text{etc} \dots}{Ca_{\text{fixé}}}}$$

équations équivalentes aux expressions de la loi d'action de masse où k serait égal à 1.

Une conception assez différente, basée sur l'étude des courbes de neutralisation des argiles acides, consiste à admettre que les colloïdes du sol se comportent comme des acides faibles ou moyens. (17, 130, 115) : On a donc :



$$\frac{[\text{colloïde}^-] / [\text{H}^+]}{[\text{colloïde H}]} = k' \text{ et par suite :}$$

$$\text{pH} = \text{pk}' + \log \frac{[\text{colloïde}^-]}{[\text{colloïde H}]} \quad (\text{d})$$

Considérons d'autre part l'équilibre :

$\text{colloïde M} \rightleftharpoons \text{colloïde}^- + \text{M}^+$, M^+ étant un cation échangeable. Si α est le taux d'ionisation du "sel" colloïde M : on a : $[\text{colloïde}^-] = \alpha [\text{colloïde M}]$, d'où en portant dans (d) :

$$\text{pH} = \text{pk}' + \log \alpha + \log \frac{[\text{colloïde M}]}{[\text{colloïde H}]}$$

en posant $\text{pk}' + \log \alpha = \text{pk}$, on obtient :

$$\text{pH} = \text{pk} + \log \frac{[\text{colloïde M}]}{[\text{colloïde H}]} \text{ ou } \text{pH} = \text{pK} + \log \frac{[\text{M adsorbé}]}{[\text{H adsorbé}]} \quad (\text{e})$$

3°- Equations "cinétiques" : Suivant JENNY (80), chaque cation adsorbé oscillerait de part et d'autre d'une charge électrique négative de la surface de la particule colloïdale. Quand un cation de la solution en état d'agitation thermique passe entre le centre d'attraction et le cation adsorbé, il intercepte ce dernier et prend sa place. Des considérations statistiques ont conduit JENNY à la relation :

$$\frac{[\text{K}] / [\text{Na/ads}]}{[\text{Na}] / [\text{Kads}]} = \frac{V_{\text{Na}}}{V_{\text{K}}} \text{ pour l'échange Na - K}$$

(V_{Na} et V_{K} sont les volumes balayés par les 2 ions adsorbés). Si on pose $k = \frac{V_{\text{Na}}}{V_{\text{K}}}$, on retrouve l'expression de la loi d'action de masses. (équation a). En 1945, DAVIS

(37), par des considérations analogues, est parvenu à une équation du type (b) pour les échanges entre ions bi-valents et monovalents.

o
o o

Malgré la diversité des conceptions théoriques qui sont à leur origine, les équations d'échange appartiennent seulement à un petit nombre de types :

1°- type "parabolique" : loi de FREUNDLICH : $y = kx^m$

2°- type "hyperbolique" : loi de LANGMUIR : $y = \frac{k_{\text{ymax}} \cdot x}{1 + k x}$

(y = quantité fixée, x = quantité solubilisée)

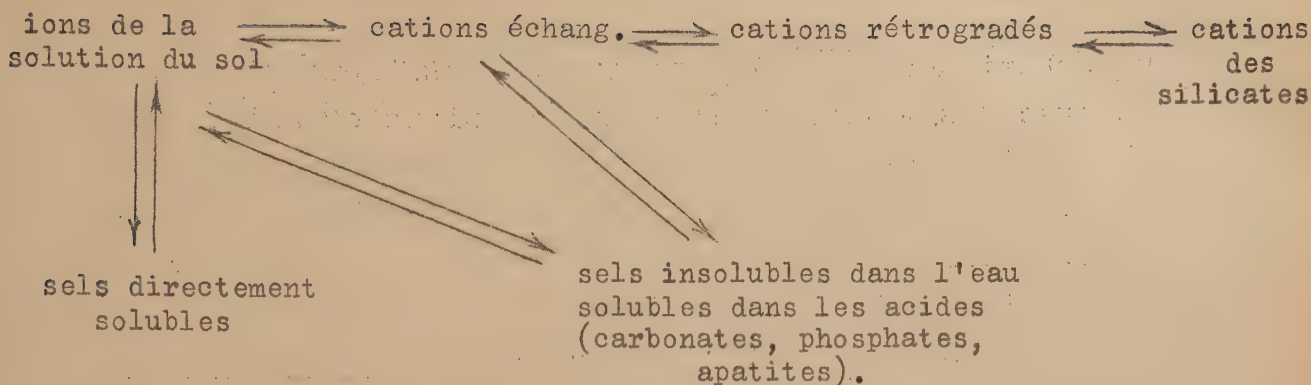
3°- type "loi d'action de masses" $\frac{M_1/M_2 \text{ ads}}{M_2/M_1 \text{ ads}} = k$

4°- type "loi de dissociation" : $\text{pH} = \text{pk} + \log \frac{M_{\text{ads}}}{H_{\text{ads}}}$

Les constituants du sol donnant lieu à des phénomènes d'échange sont nombreux, et leur comportement vis-à-vis des différents cations est varié; de plus, les phénomènes d'adsorption sont souvent suivis de rétrogradation. C'est pourquoi, dans les études portant sur le sol, il est difficile de faire un choix parmi les équations qui viennent d'être proposées, les résultats expérimentaux ne permettant d'en vérifier aucune avec précision, mais pouvant être approximativement représentés par plusieurs d'entre elles.

o
o o

Il semble qu'il existe une série d'équilibres dynamiques (7) entre les ions de la solution du sol, les sels directement solubles, les cations échangeables et rétrogradés, les sels peu solubles, et les silicates très peu solubles. Le schéma suivant rend compte de la diversité de ces équilibres .



b) Etat du phosphore dans le sol.

Le phosphore existe dans le sol sous forme de combinaisons minérales définies, de combinaisons d'adsorption et de combinaisons organiques.

1°- Combinaisons minérales définies. Les ions phosphoriques sont présents dans la solution du sol, mais à une concentration toujours très faible. Les proportions des différents ions orthophosphoriques sont évidemment fonction de la réaction du sol (22) : dans le cas des sols neutres les ions PO_4H^- dominant largement; dans celui des sols acides, les ions PO_4H_2^- sont au contraire les plus nombreux.

On admet que, seuls, les ions PO_4H_2^- sont directement assimilables par les plantes; cela expliquerait en partie que l'assimilabilité du phosphore par les plantes soit diminuée par les facteurs tendant à élever le pH du sol.

Dans les sols neutres et calcaires, on trouve en outre, à l'état solide, des quantités variables de phosphates de Ca et de Mg, peu solubles dans l'eau, mais relativement solubles dans les acides, phosphates bi et tricalciques, phosphates bi et trimagnésiens, apatites : le phosphate bicalcique réagit avec un excès de calcaire pour donner une série de composés de plus en plus insolubles, dont le terme ultime est une apatite CaX_2 ; $3 \text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2$ ($\text{X} = \text{OH}$ ou F).

2°- Combinaisons d'adsorption : Les colloïdes du sol peuvent adsorber directement les ions phosphoriques

(ions phosphoriques échangeables). Ces ions sont alors permutable avec des anions dits actifs : anions organiques sauf $\text{CH}_3 \text{COO}^-$, anions siliciques, fluorhydrique, humiques. Cette adsorption, qui n'est possible que si le colloïde est électropositif, nécessite donc un pH inférieur au pH isoélectrique, et est d'autant plus énergique que le milieu est plus acide. Sauf dans le cas d'argiles de rapport $\frac{\text{SiO}_2}{\text{sesqui-oxydes}}$ très faibles, une fixation de ce type est probablement rarement réalisée, car elle suppose un pH trop acide.

Les ions phosphoriques peuvent, d'autre part, être adsorbés par l'argile grâce à l'intermédiaire des cations échangeables, en particulier des ions Ca^{++} dans le cas des sols neutres ou calcaires (4, 5, 6). BARBIER et ses collaborateurs ont constaté que l'intensité avec laquelle les phosphates sont indirectement adsorbés sur l'argile par l'intermédiaire du calcium est fonction du pH : les quantités ainsi fixées augmentent quand le pH croît de 3 à 6, diminuent parfois quand le pH croît de 6 à 8 (montmorillonites), puis augmentent à nouveau quand le pH augmente à partir de pH 8. Les quantités fixées par l'intermédiaire du potassium échangeable sont maxima quand le pH est égal à 7. Dans les conditions de pH généralement rencontrées dans les sols (pH compris entre 4 et 7), l'énergie de la fixation du phosphore augmente donc quand le degré de saturation des colloïdes augmente. WEY (170) a constaté, d'autre part, que l'énergie globale de la fixation de l'acide phosphorique par une argile était maximum entre pH 4 et pH 5 : les conclusions de BARBIER et celles de WEY ne sont cependant pas contradictoires, car le premier n'envisage que le mode indirect de fixation, alors que le second étudie le phénomène global comprenant une adsorption directe et une adsorption indirecte.

DEMOLON, BARBIER et leurs collaborateurs ont établi que les argiles calciques ont pour les ions phosphoriques un pouvoir de rétention supérieur à celui des argiles potassiques

ou sodiques. Ils ont montré en outre que la floculation des argiles favorise l'adsorption de ces anions : "Ce n'est donc pas seulement dans la constitution de chaque micelle argileuse qu'il faut rechercher la cause du phénomène étudié, mais aussi dans les propriétés d'une association de micelles" (loc. cit.) (6). Suivant BARBIER (6), l'ion PO_4H^{--} serait retenu entre 2 surfaces argileuses soudées par la floculation et les complexes d'absorption phosphatés pourraient être représentés par le schéma suivant.



Les colloïdes humiques adsorbent également les phosphates. Suivant CHAMINADE (29, 30), cette fixation serait encore effective dans les conditions où les phosphates de Ca ne peuvent pas précipiter; elle ne serait possible que grâce aux cations échangeables de l'humus : il s'agirait donc de combinaisons d'adsorption analogues à celles réalisées par les argiles. Par contre, BARBIER (Ref. 6 p. 21, et Ref 8) n'a pas constaté d'adsorption par l'humus lorsque le phosphate bicalcique ne peut précipiter. Ceci ne signifie d'ailleurs pas que cette fixation ne soit pas due à une action de surface, le phosphate nouvellement précipité et par suite finement divisé pouvant se comporter comme un colloïde électropositif et être adsorbé par l'humus, colloïde fortement électronégatif.

L'acide phosphorique adsorbé par les colloïdes du sol est rapidement mobilisable par les acides : ainsi, CHAMINADE (29, 30) a montré que les complexes d'adsorption : acide phosphorique-humus ou complexes phospho-humiques sont dissociés en humus et phosphates solubles dès que le pH est inférieur à 5. Les solutions salines capables de disperser les colloïdes ont d'autre part une action solubilisante assez importante (6).

BOISCHOT et ses collaborateurs ont constaté que le calcaire fixait une quantité importante de phosphates.

Cette rétention serait possible dans des conditions de concentration en anions phosphoriques excluant la possibilité d'une précipitation de phosphate calcique : il s'agirait donc d'une adsorption. Si la concentration en anions phosphoriques est élevée, la fixation serait alors le résultat d'une précipitation sur la surface des grains calcaires. Quoi qu'il en soit, les phosphates adsorbés ou précipités sur le calcaire resteraient facilement solubles dans les acides faibles et vraisemblablement assimilables par les plantes (15).

Les faits observés lors des expériences où on utilise du phosphore "marqué" ont précisé les conclusions formulées après les recherches purement chimiques : la fraction du P du sol fixée par adsorption est susceptible d'être libérée par voie d'équilibres dynamiques, ou mieux d'équilibres cinétiques, avec les ions phosphoriques de la solution du sol. BARBIER et collaborateurs (7) ont en particulier montré que les équilibres existant normalement dans le sol étaient modifiés par des alternances de dessiccation et d'humectation : "il suffit de soumettre le sol à des alternances de dessiccation et d'humectation pour augmenter considérablement le volume des échanges isotopiques" (loc. citée), l'acide phosphorique "autodiffusible", c'est-à-dire échangeable contre lui-même, étant presque doublé à la suite de 3 humectations et de 3 dessiccations. La possibilité de libération des ions phosphoriques par ce processus était d'ailleurs connue depuis longtemps (LEBEDIANZEFF, SCHLOESING fils et LEROUX), mais les expériences de BARBIER ont montré, en outre, que les dessiccations et humectations alternées diminuent la quantité de P en solution, bien qu'elles aient accru le nombre d'ions phosphoriques participant aux échanges de distribution. Ces faits suggèrent, pour le phosphore, une hypothèse analogue à celle qui a été imaginée pour expliquer les équilibres entre K^+ rétrogradés et K^+ échangeables; une partie des ions phosphoriques adsorbés à la surface des

micelles ou dans les espaces lacunaires sont échangeables dans la mesure où ils ne sont pas emprisonnés dans des pores trop étroits. On conçoit alors, que des alternatives de dessiccation et d'humectation puissent ouvrir les intervalles, ordinairement trop étroits et accroître de ce fait l'intensité des phénomènes d'échange.

3°- Combinaisons organiques. Les sols renferment des quantités parfois considérables de P organique : suivant NORGAARD PEDERGEN (128), le tiers du P total pourrait être inclus dans des combinaisons organiques définies. Suivant YOSHIDA (1940) (180) et NORGAARD PEDERGEN (128), la plus grande partie du P organique serait à l'état de phytates, phytates de Ca et de Mg dans les sols neutres ou calcaires, phytates de Fe et de Al dans les sols acides. WRENSHALL et MAC KIBBIN (1937) (179) ont trouvé dans le sol des dérivés nucléiniques (P protéidique du sol) et d'autres dérivés non identifiés provenant de la phosphorylation de produits humiques et de produits du métabolisme des microorganismes.

Les racines des végétaux supérieurs sont peut-être capables d'assimiler directement les inositols phosphates (ROGERS, 1942) (137). De toute manière un apport supplémentaire de phytase n'augmente pas l'utilisation de la phytine du sol, alors qu'un supplément de phytine est hydrolysé dans le sol : on pourrait donc admettre que les phytases se trouvent dans le sol ou dans les racines, au niveau de l'absorption, en quantité suffisante pour ne pas constituer un facteur limitant (JACKMAN, BLACH, 1952) (75). L'assimilation du P nucléinique nécessiterait une déphosphorylation préalable qui peut être l'oeuvre d'enzymes secrétés par la racine elle-même. Suivant ROGERS, cette hydrolyse devrait être réalisée par un mécanisme étranger aux plantes supérieures, par exemple par des enzymes secrétés par les micro-organismes du sol, la racine n'absorberait en définitive que les orthophosphates libérés par hydrolyse (ROGERS, 1942) (137).

A l'exception des phytates alcalins, les phytates métalliques sont très peu solubles (62), moins solubles que les orthophosphates : le phytate de Ca du sol aurait une solubilité à peine supérieure à celle de l'hydroxy-apatite (HOFF-JORGENSEN, 1944) (73). La quasi insolubilité du phytate de fer dans HCl dilué est bien connue, puisque cette propriété sert couramment à la séparation des acides phytiques.

Les formes organiques du P sont dans le sol en équilibre avec les formes minérales et les formes d'adsorption. GORING (67) a récemment (1955) étudié la synthèse des combinaisons organiques à partir du P minéral dans des conditions variées; cet auteur a en particulier constaté que la formation des phytates était favorisée par des alternatives de dessiccation et d'humectation.

c) Etat du cuivre et du zinc dans le sol.

On sait depuis longtemps que le cuivre et le zinc existent normalement dans le sol. Les expérimentateurs, qui, pour extraire du sol ces 2 éléments, ont utilisé une attaque par les acides forts concentrés et chauds ou une fusion alcaline, ont trouvé des quantités de Cu et de Zn qui, rapportées au kg de terre sèche, sont le plus souvent comprises entre 10 et 100 mg. Cu et Zn peuvent se trouver dans le sol en des états très variés :

1°- Ils existent à l'état d'ions Cu^{++} et Zn^{++} dans la solution du sol, mais à des concentrations extrêmement faibles qu'on a d'ailleurs rarement déterminées, en raison des difficultés expérimentales. On sait cependant que peu de temps après un apport de sels de Cu et de Zn solubles, les concentrations sont encore très petites. :

Cu et Zn peuvent participer à la formation de complexes solubles, en particulier avec les acides carboxyliques et les acides aminés et c'est vraisemblablement à l'état d'ions complexes et non à l'état d'ions simples

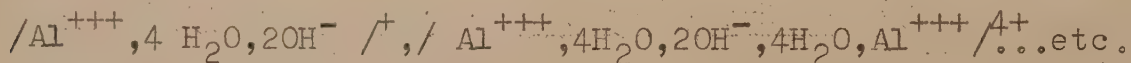
bivalents qu'on les trouve généralement dans les solutions des sols. Il paraît également légitime de penser que ces éléments entrent en combinaison avec des dérivés humiques pseudosolubles.

2°- Les ions Cu^{++} et Zn^{++} , comme tous les ions de métaux lourds, ont une très grande affinité pour les colloïdes minéraux, et une, plus grande encore pour les colloïdes organiques. L'aptitude des sols à adsorber les ions Cu^{++} et Zn^{++} fournit une explication de la rapide disparition de ces ions des solutions des sols. Les ions adsorbés sont presque totalement inéchangeables en présence d'ions alcalins et alcalinoterreux (sauf peut être Mg), dont l'affinité pour les colloïdes est relativement moins forte. Par contre, ils s'échangent facilement avec des ions d'autres métaux lourds et avec l'ion H^+ . Il paraît probable que le cuivre et le zinc ne sont pas adsorbés sous forme d'ions Cu^{++} et Zn^{++} , mais sous forme d'ions complexes monovalents CuX^+ , ZnX^+ ($\text{X} = \text{OH}^-$, Cl^- , CH_3COO^- , autres acides organiques) (97).

3°- Le cuivre et le zinc peuvent rétrograder, c'est-à-dire occuper dans certaines argiles la place d'autres cations : celle du cation original Al^{+++} et celles d'autres cations eux-mêmes rétrogradés, en particulier celle de Mg^{++} . Il est vraisemblable que les ions qui rétrogradent soient des ions complexes monovalents et non les ions Cu^{++} et Zn^{++} (BROWN, 1950) (20). Ces "remplacements isomorphes" sont impossibles dans le cas des kaolinites, argiles dont les dimensions structurales sont stables, mais ils sont possibles, si les réseaux ioniques des argiles peuvent subir une distortion sans que la stabilité de l'ensemble soit détruite, comme ce serait le cas des argiles montmorillonitiques (138) : ainsi dans le talc et dans la saunonite, l'aluminium au centre de l'octaèdre dont les sommets sont occupés par des oxygènes et des oxhydriles est remplacé respectivement par du magnésium et du zinc. D'après ELGABALY, le magnésium des argiles magnésiennes et en particulier du talc pourrait être aisément

remplacé par le zinc et réciproquement le zinc rétrogradé pourrait être déplacé par le magnésium (56).

L'étude théorique de l'intervention des ions H^+ dans les phénomènes de sorption semble avoir été longtemps négligée. On sait pourtant que les ions rétrogradés sont aisément désorbés en présence de solutions acides, alors que les solutions neutres de sels alcalins sont incapables de les déplacer (BROWN, 1950) (20). Les conceptions de MARSHALL, de SCHOFIELD et de divers auteurs Hindous (127a, 147, 121a, 121b) concernant le rôle tampon de l'aluminium du sol permettent d'expliquer la participation des ions H^+ aux phénomènes de rétrogradation et de désorption : en milieu nettement acide ($pH \leq 4$), Al existe à l'état d'ions Al^{+++} . Si, petit à petit, on ajoute à la solution des quantités croissantes d'une base, une partie des molécules d'eau entourant l'aluminium se dissocie, les ions H^+ neutralisant les ions OH^- introduits et les ions OH^- de l'eau restant liés à l'Al : il en résulte des ions complexes plus ou moins condensés :



L'école de SCHOFIELD et de MARSHALL a fourni diverses explications à la libération de l'Al en présence d'ions H^+ à partir d'argiles montmorillonitiques :

1°- coupure du pont oxygéné entre la couche tétraédrique Si - Al et la couche octaédrique, coupure dont le résultat est la formation de silice et d'alumine plus ou moins colloïdales;

2°- décomposition de certaines unités octaédriques rendues plus fragiles et plus accessibles aux ions H^+ à la suite de la rupture les unissant aux unités tétraédriques voisines, d'où libération des ions occupant le centre de l'octaèdre : Al, Mg, Zn, Cu..., divers auteurs (19a, 123a, 155a) ont pensé que ce type de décomposition intervenait

sans que la liaison Si-O-Al soit rompue, les Al en β étant les plus instables (cf p.16).

3°- échange entre les ions Al simples ou complexes solubilisés par les mécanismes précédents et les ions encore inclus dans le réseau cristallin.

Les acides notamment ceux capables de former des complexes avec Al et Fe peuvent bien entendu solubiliser l'Al et le Fe d'oxydes et d'hydrates variés existant en plus ou moins grandes quantités dans les sols.

On conçoit donc que les ions H^+ favorisent d'une manière indirecte la solubilisation du Cu et du Zn rétrogradés dans les argiles :

a) en augmentant la concentration des solutions en contact avec le sol en ions Al, Fe, Mg, ... susceptibles de remplacer ultérieurement les ions Cu et Zn rétrogradés;

b) en diminuant la stabilité des unités octaédriques au centre desquelles se trouvent inclus les ions Cu et Zn rétrogradés.

4°- Le Cu et le Zn peuvent être adsorbés à la surface des grains calcaires ou y être fixés à la suite d'une précipitation à l'état d'hydroxydes ou de zincate de Ca.

5°- Le cuivre et le zinc sont en outre inclus dans des combinaisons minérales très variées : sulfures, silicates, carbonates mixtes dont les formules sont voisines de celles des minéraux usuels, mais dont le comportement chimique en est probablement assez différent, en raison de leur grande dispersion dans les sols cultivés. Les silicates constitueraient le terme limite des complexes de rétrogradation.

CHAPITRE III

RESULTATS DES EXTRACTIONS PAR

LES REACTIFS ACETIQUES

La technique générale d'extraction, décrite au chapitre I, a été utilisée pour solubiliser le calcium, le magnésium, le potassium, le phosphore, le cuivre et le zinc des sols. Grâce à l'emploi de solutions d'acide acétique et de tampons acétiques de concentrations moléculaires et de pH variés, j'ai pu étudier l'influence du pH des extraits sur les quantités solubilisées par des réactifs de concentrations différentes en ions échangeables.

Les quantités extraites par un réactif donné sont, bien entendu, très variables suivant les échantillons de sols. Les différences sont parfois considérables. Les nombres suivants, mesurant en mg par kg de terre les quantités solubilisées par le tampon N de pH = 4,8, donnent une idée de l'amplitude de ces variations :

Calcium : éch. Mesnil	90.000
éch. Brinon	2.600
éch. Mondonville	1.400

magnésium	: éch. Quiberon	250
	éch. Brinon	65
potassium	: éch. Longjumeau	600
	éch. "Danemark"	50
phosphore	: éch. Longjumeau	430
	éch. Cheny	14
cuivre	: éch. Longjumeau	3,5
	éch. Mondonville	0,5
zinc	: éch. Longjumeau	14
	éch. Mondonville	1,6

Cependant, malgré des différences individuelles aussi considérables, on peut faire, au sujet de chacun des éléments étudiés, un certain nombre de constatations générales.

a) RESULTATS DES EXTRACTIONS DU CALCIUM, du MAGNESIUM et du POTASSIUM.-

Exposé des résultats concernant le calcium (tableau N° 1)

I) Influence du pH des extraits :

a) Les quantités solubilisées par des réactifs de faibles concentrations en ions échangeables (solutions d'acide acétique et tampons N₅₀) augmentent quand le pH des extraits diminue, quel que soit l'échantillon de sol : ainsi, dans le cas de l'échantillon non calcaire Mondonville, un tampon $\frac{N}{50}$ neutre solubilise environ 200 mg p. kg de Ca, alors qu'un tampon $\frac{N}{50}$ nettement acide en solubilise 750 mg (extrait de pH égal à 4). Dans le cas de l'échantillon légèrement calcaire, Longjumeau, un tampon $\frac{N}{50}$ neutre solubilise 800 mg de Ca par kg de terre, un tampon $\frac{N}{50}$ acide, 11.000 mg (extrait de pH : 3,9).

b) Les quantités extraites par les tampons $\frac{N}{10}$ et N sont quasi indépendantes du pH des extraits, quand l'échantillon est très peu calcaire ou non calcaire. Mais lorsque

Tableau 1 -

Résultats de l'extraction du Ca (en mg p. kg sol ou p. 10 l d'extrait)

échantillons	acide acétique	tampons $\frac{N}{50}$	tampons $\frac{N}{10}$	tampons N
	pH :	pH :	pH :	pH :
Mesnil		7,4 : 1500 7 : 2500 6,5 : 5000 5,7 : 32000 5,4 : 50000 4,8 : 90000 4,5 : 100000 3,3 : 125000		7 : 4500 5,7 : 32000 5,4 : 50000 4,8 : 90000 4,5 : 100000 4 : 125000
Quiberon		7,5 : 1000 7 : 1500 6,5 : 2500 5,5 : 8000 4,8 : 20000 4 : 36000		7 : 3000 5,5 : 12000 4,8 : 20000 4 : 40000
Danemark		7,3 : 900 6,5 : 4500 6 : 8000 5,5 : 15000 4,5 : 28000 4 : 36000	7 : 2000 6 : 10000 4,5 : 35000	7 : 8000 6 : 20000 5,6 : 35000 4,5 : 45000
Longjumeau	7 : 400 6 : 1000 5,5 : 3600 4,8 : 5000 3,6 : 7500 3 : 9000	7 : 800 6 : 2000 5,5 : 4000 4,8 : 8000 3,9 : 11000 3,4 : 11500		7,2 : 3000 5,8 : 8000 5,5 : 9000 4,8 : 10000 4 : 11000
				.../...

échantillons	acide acétique		tampons $\frac{N}{50}$		tampons $\frac{N}{10}$	tampons N	
	pH		pH		pH	pH	
Brinon	6,5	200	7	500		7	2400
	5,4	500	6,3	600			
	4,8	1000	5,6	1000		5,6	2300
	4	1450	5	1400		4,8	2600
	3,8	1600	4,4	1700		4	2600
	3,4	1800	3,4	1900			
	2,8	2100					
Cheney	6,5	100	6,5	400		7	2000
	5,5	200	6	400		5,5	1900
	4,9	500	5,5	500		5	2000
	3,9	800	5	700		3,8	2100
	3	1000	3,8	1100			
			3	1200			
Mondonville	7	50	7,2	160		7	1400
	6	100	6,5	210			
			5,5	230			
	5,1	150	5	250		5	1400
	4	500	4,5	500			
	3,2	800	4	750		4	1500
			3,5	800			

l'échantillon est calcaire, les quantités solubilisées augmentent évidemment quand le pH diminue. Ainsi, en ce qui concerne les extraits N, la quantité de Ca extraite de l'échantillon non calcaire Mondonville est voisine de 1500 mg par kg, quel que soit le pH de l'extrait; les quantités extraites de l'échantillon Longjumeau à 2 % de calcaire sont respectivement égales à 3000 mg et 10.000 mg par kg, suivant que le pH de l'extrait est égal à 7 ou 4,8.

II) Influence de la concentration des réactifs en ions échangeables :

a) Les quantités solubilisées dans des extraits de pH égaux ou très peu différents sont d'autant plus grandes que la concentration des réactifs en ions métalliques échangeables est plus élevée. Ainsi, dans le cas de l'échantillon Longjumeau, la concentration en Ca de l'eau en équilibre avec le sol est égal à 400 mg pour 10 l. (quantité extraite 400 mg par kg), la concentration de l'extrait N en ions échangeables est égale à 800 mg pour 10 l. (quantité extraite 800 mg par kg), celle de l'extrait de concentration N en ions échangeables est égale à 3000 mg pour 10 l. (quantité extraite : 3000 mg par kg). On ferait des constatations analogues en ce qui concerne des extraits acides, sauf si le pH est trop bas et l'échantillon calcaire : dans le cas de l'échantillon Longjumeau à 2 p.100 de calcaire les tampons ⁵⁰N et N de pH = 4,8 extraient respectivement 8000 mg et 10.000mg de Ca par kg de terre. Dans le cas d'échantillons très calcaires les quantités extraites par les réactifs les plus acides sont pratiquement indépendantes de la concentration moléculaire en acétate de Na.

b) La différence entre les quantités solubilisées à 1 même pH par un tampon concentré en ions échangeables d'une part et par un réactif peu concentré en ions échangeables d'autre part, dépend du pH commun des extraits, cette différence est d'autant plus petite que le pH est plus bas,

le rapport $r = \frac{\text{Ca extrait par l'eau ou l'acide acétique}}{\text{Ca extrait par le tampon N}}$

croît fortement quand le pH diminue.

Voici quelques exemples :

éch. Mondonville (non calcaire) : pH = 7 : r = 0,04

pH = 4 : r = 0,3

éch. Longjumeau (2 p.100 CO_3Ca) pH = 7 : r = 0,13

pH = 4,8 : r = 0,5

pH = 3,6 : r = 0,6

On ferait les mêmes constatations, en ce qui concerne le

rapport $r = \frac{\text{Ca extrait par le tampon N/50}}{\text{Ca extrait par le tampon N}}$ (extraits de même pH)

Exposé des résultats concernant le magnésium : (tableau N° 2)

L'expérience montre que les conclusions relatives au Ca sont valables pour le Mg. Rien de surprenant d'ailleurs puisque les combinaisons homologues, calciques et magnésien-nes, ont des solubilités du même ordre de grandeur, et que, dans un même échantillon, Ca et Mg sont en général inclus dans de telles combinaisons.

I) Influence du pH des extraits :

a) Les quantités de magnésium solubilisées par des solutions d'acide acétique de concentrations variées et par les tampons $\frac{\text{N}}{50}$ sont d'autant plus grandes que le pH des extraits est plus bas, quel que soit l'échantillon de sol. Voici deux exemples :

échantillon Mondonville, non calcaire

Mg solub. par le tampon $\frac{\text{N}}{50}$: vers pH= 6,5 : 20 mg p.kg
à pH= 4 : 45 mg p.kg

échantillon Longjumeau, à 2 p.100 de CO_3Ca :

Mg solub. par le tampon $\frac{\text{N}}{50}$: vers pH= 7 : 40 mg p.kg
vers pH= 4 : 180 mg p.kg

Tableau 2 -

Résultats de l'extraction du magnésium (mg p kg sol ou p 10 l. extrait)									
échantillons	acide acétique		tampons $\frac{N}{50}$		tampons $\frac{N}{10}$		tampons N		
	pH		pH		pH		pH		
Mesnil			7,4	40			7	120	
			6,5	50					
			5,7	180			5,7	200	
			5,4	240			5,4	220	
			4,5	380			4,5	380	
			3,8	420			4	420	
Quiberon	7	15	7	25	7	75	7	100	
	6	90	6	100	6	120			
	5,5	120	5,5	150	5,5	180	5,5	200	
	4,8	200	4,8	200	4,8	245	4,8	250	
	4,5	300	4,5	300	4	390	4,5	300	
	3,9	430	4	430			4	400	
"Danemark"			7,3	25	7	50	7	80	
			6,5	55			6	200	
			6	80	6	200	5,5	280	
			5,5	125	5,6	250	4,8	400	
			4,5	200	4,5	360	4	400	
			4	210					
Longjumeau	7	10	7,5	35			7,2	120	
	6	30	7	40					
	5,5	100	6	60			6	150	
	4,8	150	5,5	100			5,8	170	
	4,2	190	4,8	155			4,8	170	
	3,6	200	4,5	170					
	3	200	3,9	180			4	170	
			3,4	200					

échantillons	acide acétique		tampons $\frac{N}{50}$		tampons $\frac{N}{10}$		tampons N	
	pH		pH		pH		pH	
Cheny	6,5		6,5	14	6,8	70	6,9	100
	5,5	15	5,5	18	5,6	80	5,6	105
	5	20	5	20	4,8	75	4,8	105
	3,8	25	3,8	30				
	3	45	3	40	4	85	4	100
	2,5	50	2,5	45				
Brinon	6,5	5	7	20			7	65
	5,6	20	6,3	20				
	4,8	35	5,6	30			4,8	65
	4	50	5	40				
	3,4	55	4	50			4	60
Mondenville	6,9	15	6,5	20			7	85
	6	20	5	20				
	4,8	25	4,5	32			4,8	85
	4	40	4	45				
	3,3	50	3,4	55			4	90

b) Les quantités de Mg extraites par les tampons N ou N n'augmentent quand le pH des extraits diminue que si l'échantillon est calcaire.

II) Influence de la concentration des réactifs en ions échangeables :

a) Les quantités extraites à un même pH sont d'autant plus grandes que la concentration des réactifs en ions échangeables est elle-même plus grande.

Ainsi : quantités extraites vers pH = 7 (mg p.kg) de l'échantillon Longjumeau (2 p.100 de calcaire) :

eau : 10 mg
tampon $\frac{N}{50}$: 40 mg
tampon N : 120 mg

En ce qui concerne les quantités extraites à pH : 4,8

eau + acide acétique : 150 mg
tampon N : 170 mg

Comme dans le cas du Ca, la différence entre les quantités solubilisées à un même pH par un réactif concentré d'une part, par un réactif dilué, d'autre part, est d'autant plus petite que le pH commun des extraits est plus faible.

le rapport $r = \frac{\text{Mg extrait par le tampon } N/50}{\text{Mg extrait par le tampon } N}$ augmente quand le pH diminue. Ainsi,

échantillon Mondonville non calcaire :

pH voisin de 7 $r = 0,2$
pH voisin de 4,5 $r = 0,4$

échantillon Longjumeau à 2 p.100 de CO_3Ca

pH voisin de 7 $r = 0,3$
pH = 4,8 $r = 0,9$

Exposé des résultats concernant le potassium (Tableau N° 3)

I) Influence du pH des extraits :

Les quantités de K solubilisées par les solutions d'acide acétique de concentrations variées augmentent quand le pH des extraits diminue, mais dans un domaine de pH relativement peu acides, les variations relatives du K sont moins rapides que celles du Ca et du Mg.

Ainsi, dans le cas de l'échantillon Brinon, quasi-exempt de calcaire, le rapport

quantités extraites vers pH=4,5 par l'acide acétique
quantités extraites par l'eau.

est respectivement égal à 1,4, à 6 (~~#~~6), à 10 (≤ 10)
en ce qui concerne K, Ca et Mg.

Les quantités de K solubilisées par les tampons $\frac{N}{50}$, $\frac{N}{10}$ et N sont indépendantes du pH des extraits, quel que soit l'échantillon de sol : le comportement du K est donc assez différent de celui des alcalinoterreux, puisque les tampons $\frac{N}{50}$ extraient d'autant plus de Ca et de Mg, qu'ils sont plus acides alors qu'ils extraient, quel que soit leur pH, des quantités approximativement égales de K.

II) Influence de la concentration des réactifs en ions échangeables :

Les conclusions concernant les alcalinoterreux sont valables pour le potassium :

plus la concentration des réactifs en cations échangeables est grande et plus grande est la quantité solubilisée, le pH des extraits restant le même dans tous les cas.

Puisque les quantités solubilisées par les tampons N sont indépendantes du pH et que les quantités solubilisées par l'acide acétique augmentent quand le pH diminue, le rapport $r = \frac{\text{K solubilisé par eau ou acide acétique}}{\text{K solubilisé par tampon N}}$ (pH finaux identiques) croît quand le pH baisse; par contre

Tableau 3 -

Résultats de l'extraction du potassium (mg p.kg sol ou p 10 l. extrait)								
échantillons	acide acétique		tampons $\frac{N}{50}$		tampons $\frac{N}{10}$		tampons N	
	pH		pH		pH		pH	
Mesnil	7	10	7	50			7	140
	6	15						
	5	20	4,9	55			4,8	100
	4	45	3,9	55			4	100
	3,5	50						
Longjumeau	7	200	7,4	520			7,4	500
	6,3	240						
	5,5	350	5,8	550			5	600
	4,2	450	4	560			4	600
	3,6	500						
	3	500	3	560				
Brinon	6,6	100	6,3	150	7	170	7	200
	5,6	120	5,6	150	5,5	170	5,5	210
	4,5	140	5	170	4,8	190	4,8	200
	3	200			4	190	4	200
	2,5	230						

$r = \frac{\text{K extrait par tampon N/50}}{\text{K extrait par tampon N}}$ est indépendant du pH.

o

o o

Discussion : Il paraît évident à priori que les quantités de calcium et de magnésium extraites d'un échantillon calcaire, par un tampon acide soient supérieures aux quantités extraites par un tampon neutre de même concentration en ions échangeables. Mais on sait que la solubilité des carbonates alcalinoterreux dépend non seulement de la nature des solutions extractives et en particulier de leur pH, mais aussi de l'état de finesse et de l'état minéralogique des combinaisons minérales. De plus, une partie du Ca et du Mg solubilisés par double décomposition avec les ions H peut être ensuite réadsorbée par les colloïdes du sol. C'est pourquoi l'effet des variations de pH sur les quantités de Ca et de Mg solubilisées à partir d'échantillons calcaires ne peut être exactement et totalement prévu.

En voici un exemple :

Les échantillons Mesnil et Quiberon contiennent la même proportion de CO_3Ca (40 p.100). Or les quantités de Ca solubilisées à pH = 4,8 par un tampon N sont respectivement égales à 90 g et à 20 g par kg de terre. Un test très simple montre que cette différence est la conséquence des états physiques particuliers du calcaire : on dilue convenablement et dans un même rapport les 2 échantillons avec du sable de Fontainebleau lavé aux acides et abondamment rincé à l'eau. On introduit une partie aliquote de chacun des échantillons ainsi préparés dans 2 boîtes de Pétri identiques, de manière à ce que la couche de terre soit uniforme et mince. On y verse un volume déterminé d'acide chlorhydrique au 1/4. Le délai d'apparition de l'effervescence et la grosseur des bulles de CO_2 permet une comparaison rapide et approximative de la réactivité chimique des calcaires des 2 échantillons;

alors que, dans le cas de l'échantillon Mesnil, le dégagement gazeux débute presque instantanément, les bulles étant nombreuses et petites, l'effervescence est, en ce qui concerne l'échantillon Quiberon, beaucoup plus lente à apparaître, les bulles sont relativement peu nombreuses et assez grosses. Le calcaire de l'échantillon Quiberon est donc moins actif au test HCl que celui de l'échantillon Mesnil. Ce test est d'ailleurs confirmé par la détermination du calcaire "actif" suivant la technique de DROUINEAU (51) (CO_3Ca capable d'insolubiliser l'oxalate de NH_4 après un contact de 2 h. entre la solution d'oxalate et le sol) : le calcaire "actif Drouineau" de l'échantillon Mesnil représente 40 p.100 du calcaire total, le calcaire "actif Drouineau" de l'échantillon Quiberon ne constituant que 6 p.100 du calcaire total de cet échantillon. Les calcaires des 2 échantillons sont de natures physiques et vraisemblablement de natures minéralogiques différentes : celui de l'échantillon Mesnil, prélevé dans la banlieue parisienne est un calcaire relativement ancien, son état de dispersion dans le sol est très grand; par contre celui de l'échantillon Quiberon, prélevé dans la presqu'île de Quiberon (Morbihan) est très récent : il est formé de fragments de coquillages marins et sa structure macroscopique est très grossière.

En ce qui concerne les sols presque dépourvus de calcaire (traces indécélables au calcimètre), les quantités de Ca et de Mg solubilisées sont indépendantes du pH, si les extraits sont suffisamment concentrés en Na. Les ions alcalins sont en concentration assez grande pour déplacer la quasi totalité des ions alcalinoterreux échangeables; l'effet supplémentaire des ions H^+ dont les concentrations sont très faibles, comparées à celle des ions Na, est nul ou insignifiant. Ceci ne signifie d'ailleurs pas que les ions H^+ n'interviennent pas dans les échanges : en raison de leur très grande affinité pour les colloïdes, leur participation dans une phase initiale des phénomènes d'échange

est même probable; mais comme la durée du contact entre le sol et la solution est prolongée, tout se passe comme si, uniquement, les ions adsorbés s'échangeaient avec les ions métalliques des solutions extractives.

Par contre, si les réactifs d'extraction ne contiennent pas suffisamment de sodium, les quantités de calcium solubilisées dépendent du pH des réactifs. C'est en particulier le cas des extractions par les tampons N et par les solutions d'acide acétique : dans ce cas, $\frac{N}{50}$ les ions métalliques échangeables des solutions ne parviennent pas à déplacer tous les ions Ca et Mg échangeables : à un supplément d'ions H^+ introduits correspond donc un supplément d'ions Ca et Mg en solution. En ce qui concerne les extraits $\frac{N}{50}$ en cations échangeables, la concentration relative en H^+ est très faible. Si le pH de l'extrait est égal à 3, $H^+ = 10^{-3}$, par suite $\frac{H^+}{\text{cations métalliques échang.}} = \frac{10^{-3}}{\frac{1}{50}} = \frac{1}{20}$.

La constatation précédente fournit donc une preuve de l'aptitude très grande des ions H^+ à participer à des phénomènes d'échanges.

Dans mes expériences, les quantités de K extraites par l'acide acétique dépendent, seules, du pH des extraits, les quantités de cet élément solubilisées par les tampons $\frac{N}{50}$, $\frac{N}{10}$ et N étant quasi indépendantes du pH des extraits. Les solutions d'acide acétique mises en contact avec une prise d'essai de terre solubilisent, par double décomposition ou par échange, une certaine quantité d'éléments fixés par le sol, éléments qui ultérieurement pourront s'échanger avec le potassium échangeable de l'échantillon; les variations des quantités de K extraites par des solutions d'acide acétique de concentrations variées ne sont donc pas imputables aux seules variations des concentrations en ions H^+ .

Une concentration en cations échangeables égale à N est insuffisante pour déplacer la totalité des cations adsorbés, puisque dans le cas du Ca et du Mg des sols non

calcaires comme dans celui du K, les réactifs N extraient plus de Ca, de Mg et de K que les réactifs $\frac{N}{50}$. Il est donc intéressant de remarquer que, pour le potassium, une addition d'ions H^+ aux réactifs $\frac{N}{50}$ est sans effet, alors que, pour le Ca et le Mg des échantillons non calcaires, elle entraîne une augmentation relativement très importante des quantités extraites : on est conduit à admettre que la mobilité du potassium en présence d'ions H^+ est moindre que celle du Ca et du Mg. Une autre constatation vient à l'appui de cette hypothèse; dans le cas d'extraction par l'acide acétique, le rapport $\frac{K \text{ solubilisé à 1 pH acide}}{K \text{ solubilisé par l'eau à pH,7}}$ est moindre que les rapports homologues relatifs au Ca et au Mg.

On sait d'autre part que K passe pour être plus facilement échangeable que le calcium et le magnésium, ce qui paraît être en contradiction avec les résultats précédents. Mais l'échange d'un cation métallique avec l'ion H^+ a pour résultat évident la désaturation des colloïdes du sol. En présence d'ions H^+ , les colloïdes perdront beaucoup plus de Ca que de magnésium et de potassium, car ces derniers ne représentent qu'une petite fraction des cations échangeables, parmi lesquels le calcium domine. Au fur et à mesure que la désaturation des colloïdes augmente, l'affinité de ceux-ci pour le potassium s'accroît plus vite que leur affinité pour les alcalinoterreux (118, 119); une partie du K primitivement solubilisé est donc de nouveau adsorbée et en définitive l'action solubilisante des ions H^+ a été très faible; on conçoit même que la quantité de K échangé puisse diminuer lorsque le pH des extraits décroît mais je n'ai pas eu l'occasion d'en faire la constatation.

B) RESULTATS DE L'EXTRACTION DU PHOSPHORE. (Tableau n° 4).

Exposé des résultats :

Les valeurs des quantités de P extraites d'échantillons de nature variée font l'objet du tableau N° 4 (elles sont exprimées en mg p. kg de terre ou en mg p. 10 l. d'extrait). L'examen de ce tableau permet de faire les constatations suivantes :

I) Influence du pH des extraits ; Les quantités solubilisées augmentent lorsque le pH des extraits diminue, quels que soient l'échantillon de sol et la concentration des réactifs en cations échangeables. Les quantités extraites par les tampons neutres ou très peu acides sont en général extrêmement petites en comparaison des quantités solubilisées par les réactifs les plus acides. Ainsi :

dans le cas de l'échantillon Longjumeau (2 p.100 de CO_3Ca), les tampons N de pH respectivement égaux à 7 et 4,8 solubilisent respectivement 20 mg et 450 mg environ de P,

dans le cas de l'échantillon non calcaire et moyennement acide Cheny, ces mêmes tampons extraient respectivement 1 et 14 mg de P.

II) Influence de la concentration des réactifs : les quantités solubilisées sont indépendantes de la concentration des réactifs en ions échangeables et par suite en ions acétiques : des extraits de même pH, mais de concentrations moléculaires en acétate de Na égales respectivement à N, $\frac{N}{50}$ et 0 contiennent approximativement les mêmes quantités de P. Les quantités extraites ne sont donc fonction que du pH des extraits.

Discussion : Le phosphore est solubilisé en quantité d'autant plus grande que le pH des extraits est plus faible : cette constatation rapproche évidemment le phosphore des cations du sol, en particulier du calcium et du magnésium. Cependant plusieurs faits essentiels distinguent le comportement du P° de celui des cations.

1°) Les quantités de P solubilisées augmentent dans tous les cas lorsque le pH décroît, quelle que soit la nature de l'échantillon de sol étudié et quelle que soit la concentration du réactif d'extraction. Rappelons qu'en ce qui concerne Ca et Mg, les quantités solubilisées ne varient en fonction du pH que si la concentration des réactifs en Na est faible, à moins que l'échantillon ne soit calcaire.

2°) Les quantités de P extraites ne dépendent que du pH; elles sont indépendantes de la concentration des réactifs d'extraction, contrairement à ce qui avait été constaté pour les cations Ca, Mg et K.

3°) Dans le cas d'échantillons très peu calcaires ou non calcaires, les quantités de P solubilisées par un réactif neutre sont relativement beaucoup plus petites, comparées à celles solubilisées par un réactif acide que ne le sont les quantités de Ca extraites par le même réactif neutre, comparées à celles solubilisées par le même réactif acide. Ainsi, le rapport $\frac{\text{P extrait à pH } 7 \text{ (tampon N/50)}}{\text{P extrait à pH } 4,8 \text{ (tampon N/50)}}$ est de beaucoup inférieur au rapport analogue relatif au Ca ; en ce qui concerne les échantillons Longjumeau (2 p. 100 CO_3Ca) et Cheny (acide), les valeurs du rapport relatif au P sont respectivement égales à 21 et 14, alors que celles du rapport relatif à Ca sont égales à 10 et 2.

Dans le cas d'échantillons très calcaires, le rapport concernant le P est en général différent du rapport concernant le Ca. On constatera, ce qui d'ailleurs résulte de la remarque précédente, que le rapport $\frac{\text{Ca}}{\text{P}}$ des quantités présentes dans un extrait varie suivant le pH d'une manière très différente suivant l'échantillon de sol. Ainsi, en ce qui concerne les extraits $\frac{\text{N}}{50}$:

échantillon Cheny, non calcaire, $\text{pH}=7$, $\frac{\text{Ca}}{\text{P}}$ (en poids) = 400
 $\text{pH}=4,8$, $\frac{\text{Ca}}{\text{P}}$ = 50

Tableau 4 -

Résultats de l'extraction du phosphore (mg p.kg sol ou p. 10 l. extrait)

Echantillons	pH extr.	P. solub.	Echantillons	pH extr.	P. solub.
Mesnil	7,4	14	Petit Massy	7	25
	7	15		6	50
	5,7	60		5,5	100
	5,4	75		4,8	150
	4,5	200		4,5	180
	3,8	260		3,9	220
Quiberon	7	75	Chenay	7	1
	5,5	150		5,5	3,5
	4,8	220		5	10
	3,9	320		4,8	14
"Danemark"				3,6	20
	7	0,5		3	25
	6	3	Brinon	7,2	5
	5,5	3,5		6,5	10
	4,5	15		5,6	30
	4	20		4,6	50
Longjumeau	3,5	30		4,3	58
	7	20		3,8	65
	6	90		3,1	75
	5,2	300	La Honce	7	3
	4,8	430		6,5	3,5
	3,9	600		4,7	7
	3,5	650		4,	8
	3,1	700		3	10
Palaiseau	7	20	Bièvre	7	7
	6	35		6	11
	5,5	50		5,5	13
	4,8	90		4,8	16
	4,5	100		4,5	19
	3,8	125		3,8	22
Vésinet	7	18			
	6	44			
	5,5	66			
	4,8	80			
	4,5	100			
	4	120			

échantillon Longjumeau ($\text{CO}_3\text{Ca}=2$ p.100): $\text{pH}=7, \frac{\text{Ca}}{\text{P}} = 40$

$\text{pH}=4,8, \frac{\text{Ca}}{\text{P}} = 19$

échantillon Mesnil ($\text{CO}_3\text{Ca} = 40$ p.100) : $\text{pH}=7, \frac{\text{Ca}}{\text{P}} = 170$

$\text{pH}=4,8, \frac{\text{Ca}}{\text{P}} = 600$

La solubilisation, par des réactifs de pH variés, du P, d'une part, celle du Ca, d'autre part, ne sont donc pas parallèles.

Envisageons d'abord le cas d'échantillons de sols non calcaires ou peu calcaires. Les variations relatives du Ca et du P présents dans les divers extraits sont comparables avec l'existence dans les sols de combinaisons minérales phospho-calciques de formules définies : il est en effet bien connu qu'un réactif acide solubilise en proportions différentes le Ca et le P inclus dans les phosphates naturels. Mais de nombreux travaux ont montré que de telles combinaisons étaient rares et que les complexes d'adsorption par l'intermédiaire du Ca échangeable et les phytates dominaient largement. Comme les phytates sont très peu solubles dans les acides faibles et qu'ils sont difficilement hydrolysables par les ions H^+ , il paraît légitime de penser que le P solubilisé par les solutions et les tampons acétiques provient presque exclusivement de combinaisons d'adsorption indirecte par l'intermédiaire des alcalinoterreux et en particulier de Ca échangeable.

Suivant les conceptions de BARBIER (4, 5, 6), une partie des cations Ca^{++} adsorbés sur les colloïdes serait liée à des ions phosphoriques en formant alors des groupements $(\text{Ca})^{\text{P}}(\text{PO}_4\text{H})^{\text{Q}}$. Puisque dans le cas des échantillons non calcaires et acides $\frac{\text{Ca}}{\text{P}}$ diminue quand la concentration en H^+ augmente, il faut admettre que les ions H^+ des extraits n'agissent pas indifféremment, au hasard, sur tous les ions Ca échangeables, libres ou non d'anions phosphoriques, mais

que les cations Ca fixés aux anions phosphoriques sont plus sensibles à l'action des ions H^+ que les cations Ca^{++} "ordinaires".

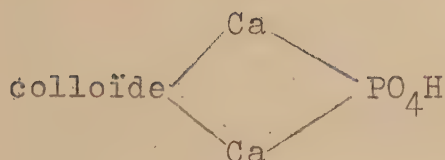
En ce qui concerne les échantillons calcaires, le Ca extrait a vraisemblablement des origines différentes de celui du P, et c'est pourquoi les variations en fonction du pH du rapport $\frac{Ca}{P}$ des extraits de sols calcaires sont différentes suivant les échantillons; alors que, pour l'échantillon Mesnil, $\frac{Ca}{P}$ augmente fortement quand le pH diminue, le même rapport $\frac{Ca}{P}$ est à peu près constant dans le cas de l'échantillon "Danemark".

BARBIER (6,8) a fait remarquer qu'il n'existait pas à proprement parler de complexes d'adsorption indirecte entre les colloïdes humiques saturés d'ions échangeables et l'acide phosphorique; suivant cet auteur, le phosphate de calcium précipité et finement divisé serait adsorbé par l'humus, colloïde électronégatif à la manière d'une suspension colloïdale électropositive. On conçoit alors que le phosphate ainsi lié à l'humus garde une partie de son individualité chimique. Ainsi pourrait s'expliquer le comportement du P des sols humifères vis-à-vis des réactifs solubilisants, en particulier l'indépendance entre les quantités extraites et la concentration moléculaire des solutions.

Le même auteur a donné des combinaisons d'adsorption Argile - Ca - phosphate le schéma suivant :

micelle d'argile - Ca - PO_4H - Ca - micelle d'argile.
Dans cette formule figure le groupement atomique - Ca - PO_4H -; il n'est donc pas surprenant que le P des sols argileux soit solubilisé comme s'il était inclus dans un phosphate alcalinoterreux.

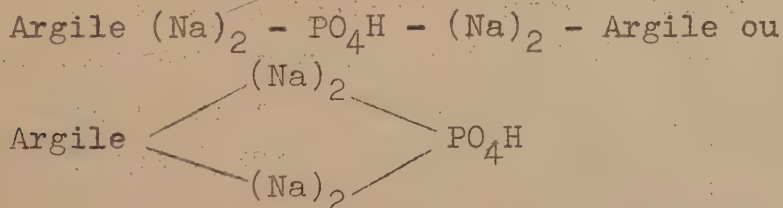
On peut d'ailleurs donner cet autre schéma du complexe d'adsorption :



Cette représentation incite à penser que le P du sol serait inclus dans un cation complexe $\text{PO}_4\text{H}(\text{Ca})_2^{++}$

Les résultats expérimentaux s'expliqueraient en admettant que cet ion phosphocalcique est inéchangeable en présence de cations alcalins, mais est échangeable en présence d'ions H^+ . A l'inverse des ions Ca^{++} adsorbés sur les colloïdes et libres de liaisons phosphoriques, les ions Ca^{++} des complexes phosphocalciques ne pourraient pas être déplacés par les ions Na seuls, car ils seraient, en quelque sorte, protégés, par la couche externe d'ions PO_4H^{--} .

On peut également émettre l'hypothèse suivante : les ions Ca intercalaires sont échangeables avec les ions Na^+ comme les autres ions Ca. En présence d'ions Na, les combinaisons d'adsorption deviennent :



Or on sait (WEY) (170) que le complexe sodique est plus fragile que le complexe calcique; par suite les ions H^+ seront capables de rompre ultérieurement les liaisons, libérant ainsi le P.

C) RESULTATS DE L'EXTRACTION DU CUIVRE ET DU ZINC.

Exposé des résultats numériques :

Mes expériences ont porté sur un nombre assez restreint d'échantillons de sols. C'est pourquoi, je me suis

efforcé de choisir des échantillons assez caractéristiques des divers types de sols français :

- un sable calcaire, quasi dépourvu de colloïdes minéraux, assez riche en humus (échantillon Quiberon)

- deux limons argilo-calcaires (CO_3Ca : 2 p.100) (échantillons Longjumeau et Miramont)

- un échantillon très humifère, presque neutre (échantillon Quimper)

- deux échantillons très argileux plus ou moins acides (échantillons Mondonville et Cheny).

Aucun des sols correspondants ne conduisait à des carences en Cu et en Zn chez les végétaux cultivés. D'autre part, aucun n'avait, à ma connaissance, fait l'objet d'applications récentes de composés cuivriques ou zinciques.

Les résultats numériques sont consignés dans le tableau 5.

On remarquera d'abord que les quantités extraites sont généralement très petites, mais que, parfois, des réactifs d'acidité moyenne extraient de certains échantillons des quantités de Cu et de Zn approximativement égales aux quantités de P solubilisées à partir d'échantillons prélevés de sols pauvres en P, mais sur lesquels aucune carence en P n'a été constatée.

I - Influence du pH des extraits : Des réactifs de concentration donnée en acétate de Na solubilisent d'autant plus de Cu et de Zn que les extraits sont plus acides. Cette remarque est valable quel que soit l'échantillon de sol et quelle que soit la concentration des tampons en acétate de Na.

Les variations en fonction du pH sont considérables : alors que les quantités de Cu et de Zn présentes dans les extraits dont la réaction est voisine de la neutralité sont de l'ordre du dixième de mg par kg de terre,

Tableau 5 -

Résultats de l'extraction du Cu et du Zn (Cu et Zn en mg p.kg sol
ou en mg p. 10 l. d'extrait).

échantillons	tampons N			tampons $\frac{N}{50}$			acide acétique		
	pH	Cu	Zn	pH	Cu	Zn	pH	Cu	Zn
Quiberon	7,4	0,5	0,5	7	0,25	0,4			
	7	0,5	0,5						
	0,5	0,8	3	5,8	0,7	3			
	5,5	1,4	10	5,4	1	5			
	4,8	1,9	11	5,1	1,3	8			
	4,3	2	12	4,8	1,8	10			
				4	2,5	11			
Longjumeau	7,4	0,15	0,5	7,5	0,15	0,3			
	7	0,2	0,5	6,5	0,3	0,5	6,5	0,2	0,4
	5,4	1	6	5,2	0,5	1,5	5	0,5	1
	4,9	3,5	13	4,7	1	6	4,8	1	4,8
	4	4,5	17	4	1,6	9	4	1,5	8,5
				3,4	2,8	11	3,5	3	11
				2,5	3	12	3	3	12
Miramont	7,4	0,4	0,6	7	0,1	0,2	7	0,1	0,15
	5,8	0,6	1	6	0,15	0,4	6	0,15	0,3
	4,9	1	1,6	4,9	0,25	0,6	4,9	0,25	0,5
	4,5	1	2	4	0,25	0,6	4	0,25	0,5
	4	1	2	3	2	3	3,1	1,5	2
				2,4	2	3	2,5	2	2,9
Quimper	7	0,1	0,5	6,5	0,1	0,3	6,5	0,1	0,3
	5,3	0,5	2,5	5,8	0,2	0,5	5,5	0,2	0,7
	4,8	1,3	5,5	5,5	0,2	0,85	4,8	0,3	1,3
	4,35	1,9	7,5	4,8	0,2	1,8	4	0,5	2
	3,65	2	9	4,4	0,4	2,2	3,5	1	5
				3,8	0,9	3,3	2,9	1,8	7
				3,3	1,1	6	2,3	2,4	8
				3	1,3	7			
				2,5	1,8	7			
				2,3	2,2	8			

les quantités de ces éléments solubilisées par les tampons acides sont, en ce qui concerne les 6 échantillons étudiés, toujours supérieures ou égales à 1 mg pour Cu et à 2 mg pour Zn.

II. - Influence de la concentration des réactifs en ions échangeables : Si on compare maintenant les résultats des extractions par des solutions d'acide acétique, par des solutions tampons N , par des solutions tampons N_{50} , on constate que les quantités solubilisées à 1, pH donné, sont d'autant plus grandes que la concentration du réactif d'extraction est elle-même plus élevée. Les différences entre les quantités extraites au même pH par les réactifs N , d'une part, et les réactifs N_{50} , d'autre part, sont parfois très grandes. Au contraire, les quantités solubilisées au même pH par l'acide acétique et un tampon N_{50} sont approximativement égales dès que le pH commun des extraits est assez faible. Ainsi dans le cas de l'échantillon légèrement calcaire, Longjumeau, les concentrations, exprimées en mg p. 10 l. des extraits de pH = 4,8 et de concentrations en cations échangeables respectivement égales à $0, \frac{N}{50}$ et N sont égales à 1; 1. et 3,5 mg pour Cu - 4,8; 6 et 13 mg pour Zn. Dans le cas de l'échantillon non calcaire Chény, ces concentrations sont respectivement égales à 0,1 - 0,1 - et 0,8 mg pour Cu - 0,6 - 0,75 et 3 mg pour Zn.

III - Comparaison des résultats concernant Cu et de ceux concernant Zn.

Les combinaisons cuivriques et zinciques présentes dans le sol sont assez semblables : Cu et Zn ont, tous deux, une très grande affinité pour les colloïdes; ils ont la même tendance à former des complexes, rétrogradent, tous deux, d'une manière analogue. Ces 2 éléments sont, d'autre part, dosés simultanément à l'état de dithizonates. Ce sont ces raisons qui m'ont incité à étudier parallèlement l'extraction de Cu et du Zn.

On a déjà remarqué que le Cu et le Zn se comportaient d'une manière analogue au cours des expériences de solubilisation. On constatera cependant :

1°) que le rapport pondéral des quantités extraites par un même réactif varie entre des limites assez larges quand le pH des solutions varie et que, pour un même échantillon, ces variations sont différentes selon que les réactifs d'extraction sont plus ou moins concentrés.

2°) que le sens des variations en fonction du pH du rapport pondéral $\frac{\text{Cu solub.}}{\text{Zn solub.}}$ dépend de l'échantillon de sol. Ainsi : en ce qui concerne l'échantillon Longjumeau :

$\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Zn}}\right)$ extraits N = 0,3 quel que soit le pH des extraits

$\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Zn}}\right)$ extraits $\frac{\text{N}}{50} = 0,6$ à pH = 6,5, $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Zn}}\right)$ extraits $\frac{\text{N}}{50} = 0,2$ à
pH = 4,9

en ce qui concerne l'échantillon calcaire Quiberon :

$\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Zn}}\right)$ extraits N diminue constamment de 1 à 0,2 quand le pH diminue de 7 à 5,5; dans les mêmes conditions $\left(\frac{\text{Cu}}{\text{Zn}}\right)$ extraits $\frac{\text{N}}{50}$ varie de 0,6 à 0,2.

Discussion : On sait que le cuivre et le zinc adsorbés sur les colloïdes du sol sont, en grande partie, inéchangeables en présence de sels alcalins neutres, mais sont déplacés par les solutions acides. Il paraît donc légitime de penser que l'excédent solubilisé par les réactifs acides provient de combinaisons d'adsorption d'où le cuivre et le zinc seraient déplacés par action directe des ions H^+ ou par celle, indirecte, des ions bivalents et trivalents eux-mêmes solubilisés grâce aux ions H^+ (1ère explication).

Le cuivre et le zinc primitivement adsorbés subissent plus ou moins rapidement une rétrogradation dans le

réseau cristallin des colloïdes argileux. Dans cet état, le cuivre et le zinc sont dissimulés à l'action des ions alcalins des réactifs d'extraction. Mais ils peuvent théoriquement être déplacés, d'une part par les ions métalliques capables d'une rétrogradation du même type (ions Al, Fe, Mn, Mg), d'autre part, d'une manière indirecte, par les ions H^+ , l'acidité du milieu diminuant la stabilité des architectures octaédriques au centre desquelles se trouvent les ions rétrogradés. On conçoit donc que le supplément de Cu et de Zn solubilisé par les réactifs les plus acides ait pour origine dans le sol des combinaisons de sorption. (2e explication).

Enfin, en ce qui concerne les échantillons calcaires, on conçoit aisément qu'une partie du Cu et du Zn solubilisés en milieu acide provienne de combinaisons d'adsorption des hydroxydes à la surface des grains calcaires, de carbonates, d'hydroxydes ou de zincates précipités (3e explication).

On peut, bien entendu, supposer que plusieurs des mécanismes précédemment invoqués pour rendre compte des variations des quantités solubilisées en fonction du pH des extraits interviennent simultanément.

La première explication (désorption des ions Cu et Zn adsorbés) paraît surtout intéressante dans le cas des sols humifères où Cu et Zn sont fortement fixés à la surface des colloïdes humiques. La seconde semble à retenir dans le cas des échantillons argileux, où les phénomènes de sorption sont importants; la troisième enfin fournit une explication simple des faits observés, en ce qui concerne les sols calcaires.

Dans le cas de sols riches en colloïdes, il serait intéressant de savoir en quelle mesure la mobilisation du Cu et du Zn par les réactifs acides résulte de la rupture du réseau cristallin du colloïde, ou bien d'échanges avec les ions H, ou bien d'échanges secondaires avec des ions solubilisés dans une première phase des réactions.

Les expériences suivantes apportent d'utiles précisions :

1°- J'ai dosé l'aluminium, le fer, le magnésium et le manganèse présents dans les extraits de sols dans lesquels Cu et Zn avaient été dosés préalablement. J'ai constaté que la solubilisation de quantités croissantes de Cu et de Zn par les tampons de pH échelonnés de 7 à 2,5 s'accompagnait de celle de quantités croissantes de fer, d'aluminium, de magnésium et de manganèse. Le tableau suivant montre que les extractions de tous ces éléments sont quasi parallèles, en particulier Cu et Zn se comportent vis-à-vis des ions H^+ de la même manière que l'aluminium.

Cu, Zn, Al, Fe, Mn, Mg solubilisés (mg p. kg sol) à partir d'un échantillon argileux (Cheny)						
pH extraits	Cu	Zn	Al	Fe	Mn	Mg ⁽⁺⁾
6,5	<0,1	0,3	ε	ε	ε	14
5,1	<0,1	0,6	<5	ε	ε	18
4,8	0,1	0,8	5	<1	1	23
4,3	0,1	-	5	<1	-	28
3,9	0,1	1	10	<1	-	30
3,6	0,2	1,5	20	>1	3	35
2,8	1	2	75	5	10	45

D'autre part j'ai constaté que la solubilisation de ces cations était simultanée avec celle de la silice.

2°- J'ai comparé les quantités de Cu et de Zn extraites par un tampon acétique de concentration donnée en ions Na^+ et H^+ aux quantités solubilisées par le même réactif additionné d'ions Al^{+++} , Mg^{++} et Mn^{++} . Dans le cas de l'échantillon argileux Cheny, je n'ai constaté aucune différence appréciable entre les quantités extraites. Par contre, dans le cas de l'échantillon humifère Quimper, l'introduction

(+) La mobilisation de Mg, élément existant à l'état échangeable est cependant assez différente de celle de Al, Fe, Cu et Zn.

d'ions Al^{+++} ou Mn^{++} à 1 tampon $\frac{\text{N}}{50}$ de pH : 4,8 augmente d'une façon notable, les quantités de Cu et de Zn solubilisées :

Quantités de Cu et de Zn solubilisées à pH = 4,8 (mg p. kg) (échantillon humifère : Quimper)		
	Cu	Zn
tampon seul	0,2	1,8
tampon + 1 mg Mn p. 1 l.	0,4	2,5
tampon + 1 mg Al p. 1 l.	0,4	2,6

3° - Une fraction de 20 g. de l'échantillon Cheny est agitée pendant une heure avec 200 cm³ d'un tampon acétate-acide acétique de pH acide et de concentration M en acétate de Na (tampon N). On filtre. On détermine le pH du filtrat, puis on y dose Cu, Zn, Fe et Al. La phase solide est abondamment lavée à l'eau distillée.

Une partie aliquote en est prélevée dans le but de mesurer le pH de sa suspension dans $\text{KCl } \frac{\text{N}}{50}$ suivant la technique habituelle (cf. IIe partie). On effectue les mêmes opérations sur une fraction identique du même échantillon, mais on utilise un tampon acétate-acide acétique $\frac{\text{N}}{50}$, le pH initial de ce réactif étant choisi de manière que le pH de l'extrait $\frac{\text{N}}{50}$ soit approximativement égal à celui de l'extrait N.

On constate :

a) que le pH de l'échantillon traité par le tampon N est inférieur au pH de l'échantillon traité par le tampon $\frac{\text{N}}{50}$,

b) que les concentrations en Cu, Zn, Al, Fe de l'extrait N sont plus grandes que celles de l'extrait $\frac{\text{N}}{50}$.

éléments solubilisés (mg p.kg de sol) (éch. Cheny) (pH extraits 4,1)					
tampons	pH de l'éch. traité	Cu	Zn	Al	Fe
N	3,35	1,5	3,5	25	15
N/50	3,65	0,2	1	5	1

A l'équilibre, les tampons N ont donc cédé plus d'ions H^+ à la phase solide que les tampons $\frac{N}{50}$: on remarquera que cette fixation accrue de H^+ est corrélative d'une libération plus importante de Cu, de Zn, de Fe et de Al. Ceci expliquerait pourquoi les tampons N solubilisent toutes choses égales par ailleurs, plus de Cu et de Zn que les tampons dilués.

Ces expériences montrent donc

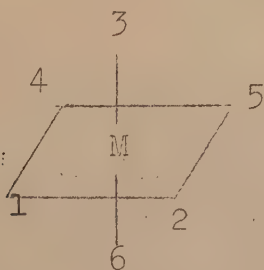
a) que la solubilisation du Cu et du Zn est accompagnée de celle de quantité parfois importante d'ions Al, Fe, Mn, c'est-à-dire d'ions capables de rétrogradation.

b) que l'extraction, plus ou moins intense de tous ces ions dépend, dans le cas des échantillons argileux, de la fixation plus ou moins d'intense d'ions H^+ , fixation dont la conséquence est une plus ou moins grande instabilité pour les argiles.

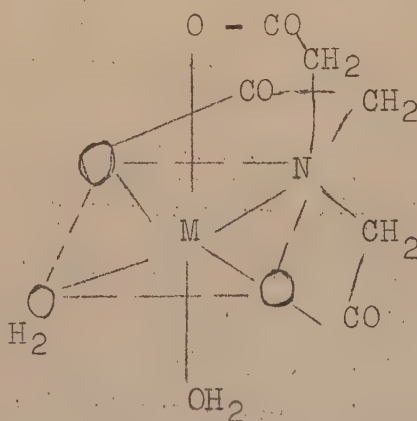
c) que la solubilisation du Cu et du Zn des échantillons humifères est en partie due à la présence dans les extraits d'ions de métaux lourds et d'ions Al^{+++} . Ces résultats sont favorables aux hypothèses suivantes : l'excédent de Cu et de Zn solubilisés à partir des échantillons argileux par les réactifs acides proviendrait donc de complexes de rétrogradation; les unités octaédriques Cu et Zn rendues instables par la présence d'ions H^+ libèreraient leur ions centraux, Cu et Zn. L'excédent de Cu et de Zn aurait pour origine dans le cas des échantillons humifères des combinaisons d'adsorption avec les colloïdes organiques d'où le Cu

et le Zn pourraient être déplacés non seulement par les ions H^+ , mais aussi par les ions bivalents et trivalents mobilisés par H^+ .

Il paraît légitime de penser que ces combinaisons Cu et Zn-colloïdes organiques sont chimiquement voisines des complexes organiques de ces éléments, Cu et Zn se trouvant liés par des liaisons covalentes avec la fraction protéinique de l'humus. D'autre part, au centre de l'octaèdre dont les sommets sont occupés par des oxygènes et des oxhydriles, les ions Cu et Zn rétrogradés dans les argiles occupent une position tout à fait analogue à celle des ions Cu et Zn hexacoordonnés de nombreux complexes organiques de constitution bien connue. Il suffit pour s'en convaincre de comparer les schémas des structures de la kaolinite et de la montmorillonite où l'ion Al serait remplacé par l'ion Cu ou par l'ion Zn avec le schéma de la structure du complexe Cu ou Zn - acide ammonium-triacétique (complexon 1).



Unité octaédrique de la montmorillonite ($M=Al, Fe, Mg, Cu, Zn...$ 1,2,3... = O ou OH.)



complexe M - Complexon 1

Il peut donc être instructif d'envisager la solubilisation du Cu et du Zn des sols comme le résultat de la dissociation de complexes ou comme celui d'un partage des ions Cu^{++} et Zn^{++} entre deux groupes de complexeurs : ceux du sol d'une part (argiles montmorillonitiques, humus), ceux des solutions extractives d'autre part.

Pour obtenir un extrait de pH donné, il faut évidemment utiliser une quantité d'acide acétique d'autant plus grande que la concentration du réactif en acétate de Na est plus grande. Or l'acide acétique est capable de donner des complexes, complexes assez peu stables il est vrai, avec de nombreux ions de métaux lourds, notamment avec Cu et Zn. Or la présence dans la solution extractive d'anions A capables de complexer un élément M modifie évidemment le coefficient de distribution D de l'ion M du métal entre les phases liquide et solide.

Si D_0 est le coefficient de distribution en absence d'anions A, k la constante de dissociation du complexe M.An

k_a la constante de l'équilibre de dissociation de l'acide faible AH, le calcul conduit à

$$D = \frac{D_0 (H)^n}{k (k_a)^n (AH)^n}$$

à 1 pH donné, le coefficient de distribution, c'est-à-dire le rapport $\frac{\text{quantité fixée}}{\text{quantité solubilisée}}$ est inversement proportionnel à la concentration, élevée à la puissance n, du complexeur non dissocié. On conçoit donc que les tampons concentrés en acide acétique extraient plus de Cu et de Zn que les tampons dilués, le pH des extraits étant le même dans les deux cas.

J'ai effectué sur certains échantillons des extractions par des solutions d'acide chlorhydrique de concentrations variées, le pH des extraits étant échelonné de 7 à 2. J'ai ainsi constaté que les concentrations des extraits en

Tableau 6 -

Extraction du Cu et du Zn fixés sur des échangeurs de cations
(Cu et Zn en mg p kg d'échangeur ou en mg p 10 l. d'extrait).

Echantillons	Tampons N			Tampons $\frac{N}{50}$		
	pH	Cu	Zn	pH	Cu	Zn
Kaolinite	7	1	2,5	6,3	0,4	0,8
pH = 4,3	6,5	1,5	2,5	5,6	0,8	1
Cu fixé : 4 mg p.kg	5,5	3	4	5	1,5	2
Zn fixé : 4 mg p.kg	4,8	3	4	4	1,5	2
	3,8	3,7	4			
Talo	7		56	7,3		3
pH : 7,9	5,5		140	6		60
Zn fixé : 300 mg p.kg	4,8		240	5		125
	4,1		250	4,35		200
	3,6		280	3,9		210
				3,3		230
Bentonite	6,8	70	70	6,1	20	40
pH : 5,4	6,5	100	100	5,5	45	50
Cu fixé : 300 mg p.kg	6,2	150	150	5	60	60
Zn fixé : 300 mg p.kg	5,7	200	200	4,1	80	70
	4,9	240	280	3,6	100	100
	4,1	280	280	3,3	180	140
				2,7	220	160
Amberlite	7,5	5,5	3	5,4	0,2	1
I R C 50	5,3	9	5	4,8	1	2,4
Cu fixé 50 mg	4,8	19	8,5	4,3	4	5
Zn fixé 30 mg	3,9	45	27	3,95	8	8
	3,6	45	25	3,5	32	18
				2,8	40	21
Permutite	7,3	8	11	6,9	0,6	0,8
Decalso Y	6,8	20	25	5	20	25
Cu fixé : 150 mg p.kg	5,6	60	60	4,1	100	100
Zn fixé : 150 mg p.kg	5	110	120	3,5	130	130
	4,3	130	140	3	130	135
	3,9	140	140			

Cu et en Zn étaient approximativement égales à celles des extraits acétiques de même pH, lorsque le pH commun est supérieur à 3. Par contre, en ce qui concerne les extraits de pH inférieur à 3, l'acide chlorhydrique solubilise plus de Cu et plus de Zn que l'acide acétique.

Ainsi : extraits de pH = 2,5, $\left\{ \begin{array}{l} (\text{Cu})_{\text{AcH}} \text{ 2,3mg } (\text{Cu})_{\text{ClH}} \text{ : 4mg} \\ (\text{Zn})_{\text{AcH}} \text{ 8 mg } (\text{Zn})_{\text{ClH}} \text{ : 15mg} \end{array} \right.$
échantillon Quimper

Or on sait que les ions Cu^{++} et Zn^{++} donnent en présence de Cl^- des complexes CuCl_4^{--} , CuCl_3^- , CuCl^+ , relativement plus stables que les complexes acétiques. Cette différence de stabilité pourrait expliquer en partie les différences constatées entre les quantités de Cu et de Zn solubilisées au-dessous de pH : 3 par ClH d'une part, par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ d'autre part.

Il m'a paru intéressant, en ce qui concerne le cuivre et le zinc, éléments dans le comportement dans le sol en place paraît très complexe, de recourir à des modèles de structure chimique mieux définie que celle du matériel adsorbant des sols.

Des échantillons de kaolinite, de talc, de bentonite, de résine carboxylique (Amberlite IRC 50), d'aluminosilicate artificiel (Permutite Decalso Y) ont été partiellement saturés de Cu et de Zn. Des parties aliquotes de chacun de ces échangeurs de cations ont été ensuite mises en contact durant 1 heure avec des solutions d'acide acétique et des tampons acétiques de pH échelonnés de 7 à 2,5. Les résultats obtenus font l'objet du tableau 6.

On remarquera que les quantités de Cu et de Zn solubilisées dans un extrait de pH donné et de concentration en ions échangeables déterminée représentent des fractions variables de Cu et de Zn fixés suivant l'adsorbant utilisé. Cependant malgré la nature diverse des échangeurs, on peut

faire des constatations générales qui sont identiques à celles faites précédemment au sujet des sols.

1°) Les quantités désorbées sont, toutes autres choses égales, d'autant plus grandes que le pH des extraits est plus bas : les extraits dont le pH est voisin de 7 ne contiennent que des quantités très faibles de Cu et de Zn. Par contre, les réactifs les plus acides solubilisent la quasi totalité du Cu et du Zn fixés.

2°) Les tampons N solubilisent toujours plus de Cu et de Zn que les tampons $\frac{N}{50}$. Les différences sont importantes lorsque les extraits sont relativement peu acides, elles sont faibles lorsque les extraits sont relativement très acides, les quantités extraites tendant vers la même limite, la quantité adsorbée, quelle que soit la concentration des réactifs d'extraction.

C H A P I T R E I V

ETUDE DES COURBES DE SOLUBILISATION

A) CHOIX DES SYSTEMES DE REPRESENTATIONS GRAPHIQUES

Les quantités de Ca, Mg, K, P, Cu et Zn solubilisées par les solutions d'acide acétique et par des solutions tampons acétiques, réactifs relativement peu énergiques, proviennent, pour une faible part, de combinaisons directement solubles dans l'eau et, pour une part beaucoup plus importante, de combinaisons d'adsorption et de sorption, de sels peu solubles en milieu neutre, mais plus ou moins solubles en milieu acide. L'importance relative de ces différentes sources dépend évidemment du sol, de l'élément considéré, de la concentration et du pH des réactifs d'extraction.

Les relations mathématiques établies dans le but de rendre compte des phénomènes d'échanges de cations métalliques sont nombreuses. Mais, en ce qui concerne les échanges où interviennent les ions H^+ , d'une part, les ions K, Ca, Mg, d'autre part, la formule $pH = pk + \log \frac{M \text{ adsorbé}}{H \text{ adsorbé}}$ paraît être la seule à avoir été proposée (17, 130). Si on admet que, dans le système sol-solution, tout se passe comme

si l'échange $M - H$ est le seul à exister, on a : $/H \text{ adsorbé}/ = /M \text{ solubilisé}/$, cette dernière concentration devant être rapportée à l'unité de poids de sol. Par suite :

$$pH = pk + \log \frac{/M \text{ adsorbé}/}{/M \text{ solubilisé}/} \quad (a')$$

Lorsqu'on utilise des solutions tampons peu acides, il paraît intéressant de faire l'essai de la relation de Freundlich. Il semble bien en effet qu'on se trouve dans les conditions de validité d'une telle loi de nature parabolique, qui, par suite, ne prévoit pas de limite : en effet, tant que la concentration en ions H^+ des solutions et celles des cations échangés avec les ions H^+ sont faibles, tout se passe comme si le phénomène était réellement illimité.

La loi de Freundlich s'écrit :

$M \text{ solubilisé} = k (H)_{\text{solution}}^m$ ou en prenant les logarithmes des 2 membres.

$$\log M_{\text{solub.}} = \log k - m pH \quad (b)$$

SCHLOESING (143) avait anciennement montré que la concentration en Ca de la solution de bicarbonate de Ca en équilibre avec un excès de CO_2 Ca et une atmosphère de CO_2 était liée à la pression P_{CO_2} par la relation :

$$Ca_{\text{solubilisé}} = k (P_{CO_2})^m, \quad \text{ce qui peut s'écrire :}$$

$$\log Ca_{\text{solubilisé}} = \log k + m \log P_{CO_2} \quad (c)$$

Les données numériques rapportées par JOHNSTON (84, 85, 89) BRADFIELD et leurs collaborateurs permettent de constater qu'effectivement le logarithme de la concentration molaire de l'ion Ca^{++} est approximativement fonction linéaire de $\log P_{CO_2}$, à condition que P_{CO_2} reste compris dans un certain intervalle.

D'après JOHNSTON, on aurait :

$$a_{\text{CO}_3\text{H}_2} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{CO}_3\text{H}_2} \cdot C \cdot P_{\text{CO}_2}, \text{ c étant la}$$

concentration molaire de CO_2 pour $P = 1 \text{ A.}$, a et γ désignant respectivement des activités et des coefficients d'activité.

$$\text{Comme } a_{\text{CO}_3\text{H}_2} = \frac{a_{\text{H}}^2 \cdot a_{\text{CO}_3}}{k_1 k_2}, \text{ on a :}$$

$$a_{\text{H}}^2 \cdot a_{\text{CO}_3} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3\text{H}_2} \cdot C \cdot P_{\text{CO}_2} k_1 k_2 \quad (k_1 \text{ et } k_2 \text{ étant les constantes de dissociation des 2 acidités de } \text{CO}_3\text{H}_2).$$

$$\text{Or : } a_{\text{Ca}} a_{\text{CO}_3} = s = \text{produit de solubilité de } \text{Co}_3\text{Ca}$$

$$\text{on a donc : } a_{\text{H}}^2 \frac{s}{a_{\text{Ca}}} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{CO}_3\text{H}_2} \cdot C \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot k_1 \cdot k_2$$

ou en prenant les logarithmes des 2 membres

$$\text{pH} - \frac{1}{2} \text{p.Ca} = -\frac{1}{2} \left[\text{p.s} - \text{pk}_1 - \text{pk}_2 - \text{pc} - \text{p } P_{\text{CO}_2} \right]$$

$\log P_{\text{CO}_2}$ est par suite une fonction linéaire de $\text{pH} - \frac{1}{2} \text{p Ca}$ de la forme :

$$\log P_{\text{CO}_2} = 2 \left(\frac{1}{2} \text{p Ca} - \text{pH} \right) + B, B \text{ étant une constante.}$$

En portant cette valeur dans (c), il vient :

$$\log \text{Ca} = \log k + m \left[2 \left(\frac{1}{2} \text{pCa} - \text{pH} \right) + B \right] \text{ ou}$$

$$(1 + m) \log \text{Ca} = \log k + mB - 2 m \text{pH.}$$

$$\log \text{Ca} = \log k' - \frac{2m}{1+m} \text{pH, relation analogue à (b)}$$

Suivant SCHLOESING, m serait voisin de 0.4, on aurait donc $\log \text{Ca} = \log k' - 0,6 \text{ pH}$

Quoi qu'il en soit, la relation entre les concentrations en Ca et les concentrations en H^+ des solutions acides en équilibre avec un excès de $CO_3 Ca$ serait analogue à la relation d'échange de Freundlich.

On sait que le P solubilisé par les réactifs acétiques provient essentiellement d'anions phosphoriques adsorbés par l'intermédiaire des cations échangeables alcalinoterreux : tout semble même se passer comme si P se trouvait inclus dans le sol sous forme d'un cation phosphocalcique complexe, échangeable en présence des seuls ions H^+ . Si de nombreux auteurs se sont intéressés aux relations mathématiques auxquelles conduit l'étude théorique des systèmes : phosphates calciques - $CO_3 Ca$ - bicarbonates et phosphates solubles - CO_2 , (94, 34), aucun travail n'a à ma connaissance été consacré jusqu'alors à la recherche de la relation mathématique existant entre la concentration des ions phosphoriques échangés et celle des ions H^+ des extraits.

Dans le cas du Cu et du Zn des sols, il est, en absence de toute étude systématique, impossible de prévoir à priori s'il existe une relation mathématique simple entre les quantités solubilisées et le pH des extraits et, à plus forte raison, de prévoir la nature de cette relation.

L'intérêt qu'on doit accorder à l'établissement expérimental des formules de solubilisation des éléments par les ions H est multiple :

1°- Ce problème est toujours actuel, en ce qui concerne Ca, Mg, K et P en dépit du grand nombre d'études, parfois trop théoriques, consacrées à ces éléments.

2°- Un tel problème n'a jamais été abordé d'une manière directe pour le Cu et le Zn.

3°- La connaissance de telles relations mathématiques peut faciliter la compréhension des mécanismes de mobilisation des "éléments fertilisants" par des solutions tampons. Cette étude est donc susceptible de fournir des modèles chimiques pour les processus auxquels les plantes ont recours pour prélever dans le sol leurs aliments.

Mon point de vue sera le suivant :

je me propose de rechercher quelle relation permettent de vérifier les résultats numériques des extractions par des solutions acétiques de pH variés. Le procédé d'étude que j'adopterai sera un procédé graphique : en faisant l'essai de différents systèmes de représentations graphiques, je tenterai de préciser l'allure des courbes de solubilisation. Je déduirai de leur tracé la nature approximative des équations qui peuvent le mieux rendre compte des résultats analytiques. Les particularités des courbes, la forme des équations permettront, du moins peut-on l'espérer, d'apporter d'utiles renseignements sur les mécanismes intimes de la solubilisation.

Ce travail d'approche doit, bien entendu, être guidé par les données bibliographiques précédentes : si on porte en abscisses les pH changés de signe des extraits ($\log H$) et en ordonnées les quantités extraites M , les courbes représentant la relation (a') seraient des courbes en S identiques aux courbes de neutralisation, l'abscisse du point d'inflexion mesurant précisément le p_k .

Pour chercher si le phénomène de solubilisation suit une loi du type $M = K/H^m$, il est évidemment commode d'employer le système de représentation bi-logarithmique : $\log H$ en abscisses, $\log M$ en ordonnées : dans la mesure où une loi $M = k/H^m$ est vérifiée, les courbes expérimentales seront linéaires, leur pente étant égale à m .

Le 1er système de coordonnées, $\log H - M$, est dissymétrique puisqu'en abscisses sont portés des logarithmes et en ordonnées des nombres naturels, le 2e système, $\log M - \log H$ est symétrique, mais bi-logarithmique. Or il est évident que la notation logarithmique change les valeurs relatives des nombres sous le symbole $\log$. Cette notation risque donc de masquer la réalité, en étendant l'échelle des coordonnées pour les valeurs les plus petites, et au contraire, en diminuant cette échelle pour les valeurs les plus grandes. C'est pourquoi, il paraît intéressant de faire l'essai d'une représentation symétrique naturelle, c'est-à-dire de la représentation $/H/^{+}$ en abscisses, M en ordonnées.

Cet essai présente évidemment des risques : nul en effet ne niera la commodité de la notation logarithmique pH , lorsqu'il s'agit de représenter les variations d'un phénomène en fonction de l'acidité. Or la représentation $/H/ M$ néglige cet avantage.

Le second avantage offert par la notation pH réside en ce que les concentrations en H^{+} ne sont accessibles à la mesure que par l'intermédiaire de leur cologarithme, c'est-à-dire du pH , le potentiel de l'électrode de verre étant fonction linéaire du pH : à une faible erreur sur le pH peut correspondre une erreur relative très grande sur la concentration en ions H^{+} .

Il n'en reste pas moins légitime d'effectuer l'essai de la représentation naturelle $H - M$. Lorsqu'il s'agit d'interpréter graphiquement des résultats expérimentaux, le secours d'aucun système de coordonnées ne doit à priori être écarté.

Je me suis donc proposé d'utiliser les 3 systèmes suivants de coordonnées :

1°- le système semi-logarithmique :

abscisses $\log H$ (- pH)

ordonnées M = quantités d'éléments extraites exprimées en mg p.kg de sol ou p. 10 l d'extrait.

2°- le système bi-logarithmique

abscisses : $\log H$ (- pH)

ordonnées : $\log M$

3°- le système naturel symétrique

abscisses : $/H/^{+}$

ordonnées : M .

On pourrait encore utiliser le système : abscisses $/H^{+}/$, ordonnées $\log M$; mais ce système est dissymétrique et présente l'inconvénient de la notation naturelle. Un tel système ne devra donc être utilisé que si les précédents se révèlent insuffisants.

B) ETUDE DES COURBES DE SOLUBILISATION TRACEES DANS LE SYSTEME DE COORDONNEES ($\log /H/$, M) (Courbes C).

I - Description des courbes : J'ai d'abord utilisé le système de coordonnées ($\log H = - pH$ en abscisses, M en ordonnées). Les courbes obtenues seront respectivement désignées par C_1 , C_{50} et C_0 suivant qu'elles représentent les résultats d'extractions par les tampons N , les tampons $\underline{N}$ et par les solutions d'acide acétique.

50

Courbes relatives au calcium et au magnésium.

Les courbes C_1 sont évidemment des parallèles à l'axe des abscisses, lorsque l'échantillon est quasi dépourvu de calcaire, puisque les quantités extraites sont alors indépendantes du pH.

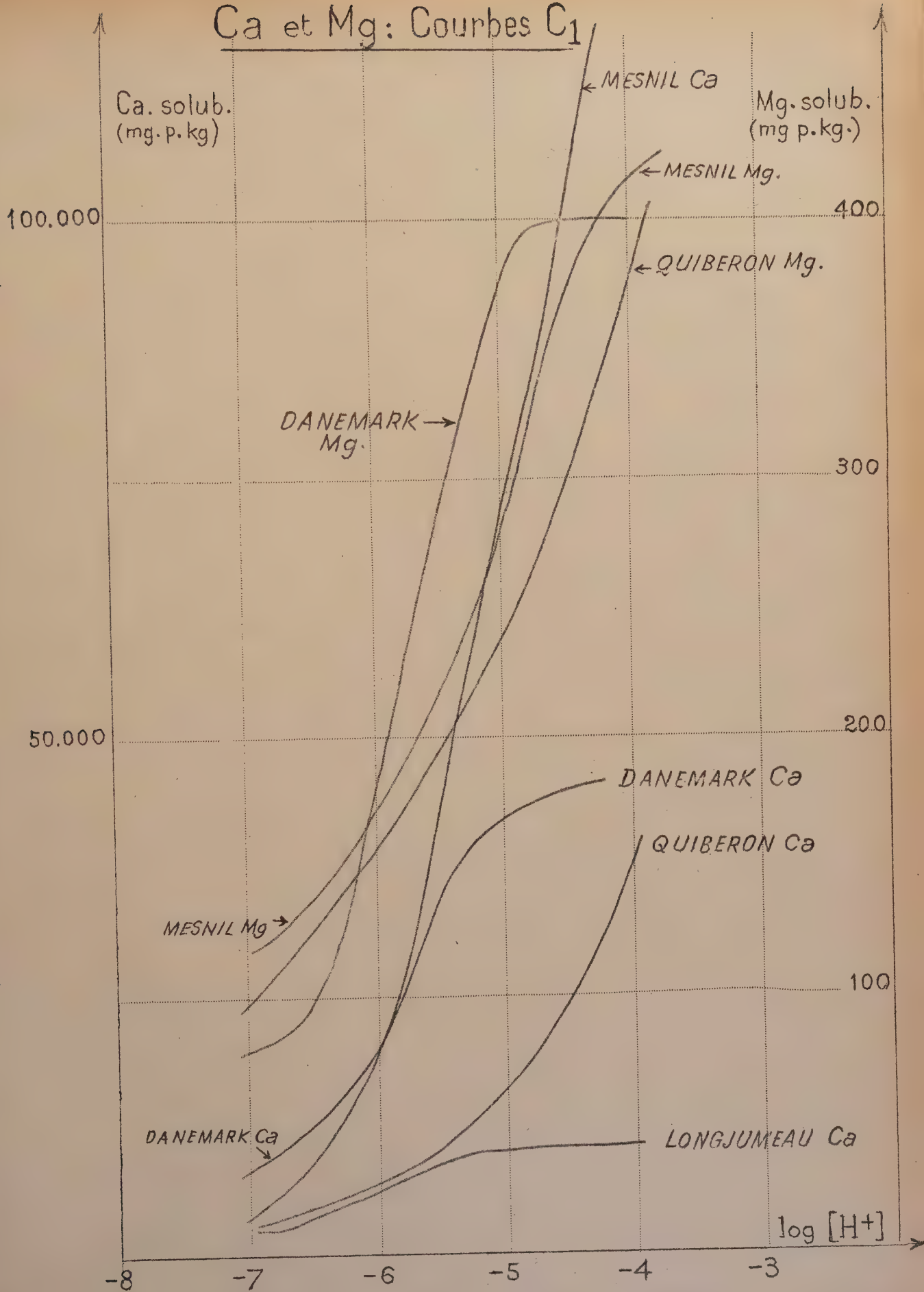
Les courbes C_1 relatives aux échantillons calcaires présentent en général une allure en S très allongé avec un point d'inflexion plus ou moins bien marqué dont l'abscisse ne peut être déterminée avec précision. Les courbes $(C_1)_{Ca}$ et $(C_1)_{Mg}$ relatives à l'échantillon Quiberon tournent leur concavité vers les ordonnées positives et par suite ne présentent pas de point d'inflexion.

Les courbes C_0 et C_{50} ont en général une allure "sigmoïde", que l'échantillon soit ou non calcaire. Le point d'inflexion apparaît parfois très nettement. C'est par exemple le cas de la courbe $(C_{50})_{Ca}$ relative à l'échantillon Mondonville. Cependant, pour l'échantillon Quiberon, les courbes C_{50} tournent leur concavité vers les ordonnées positives. Il en est de même en ce qui concerne la courbe $(C_{50})_{Danemark}$ relative au Ca. L'abscisse du point d'inflexion dépend de l'échantillon de sol : Ainsi, en ce qui concerne les courbes C_{50} relatives au Ca, ces abscisses sont respectivement égales à - 5.2, - 4.8, - 4.5 pour les échantillons Longjumeau, Cheny et Mondonville. De même, dans le cas des courbes $(C_{50})_{Mg}$, les abscisses du point d'inflexion sont très variables : pour l'échantillon Longjumeau, abscisse : - 5.2, pour l'échantillon Mondonville, abscisse : - 4.3.

Courbes relatives au potassium. Puisque les quantités de potassium extraites par les tampons N et $\frac{N}{50}$ sont pratiquement indépendantes du pH, les courbes C_1 et C_{50} sont des parallèles à l'axe des abscisses.

En ce qui concerne les courbes C_0 , celles relatives à 2 échantillons calcaires (Mesnil et Longjumeau) ont une allure sigmoïde assez nette; par contre la courbe relative à l'échantillon Brinon non calcaire tourne sa concavité vers les ordonnées positives.

Ca et Mg: Courbes C₁



Ca et Mg : Courbes C₅₀

Ca. solub.
(mg. p. kg.)

Mg. Solub.
(mg. p. kg.)

100.000

400

75.000

300

50.000

200

25.000

100

LONGJ.
Mg.

DANEMARK
Mg.

QUIBERON
Mg.

DANEMARK
Ca

QUIBERON Ca

LONGJUMEAU Ca

log [H⁺]

-8

-7

-6

-5

-4

-3

MESNIL Mg

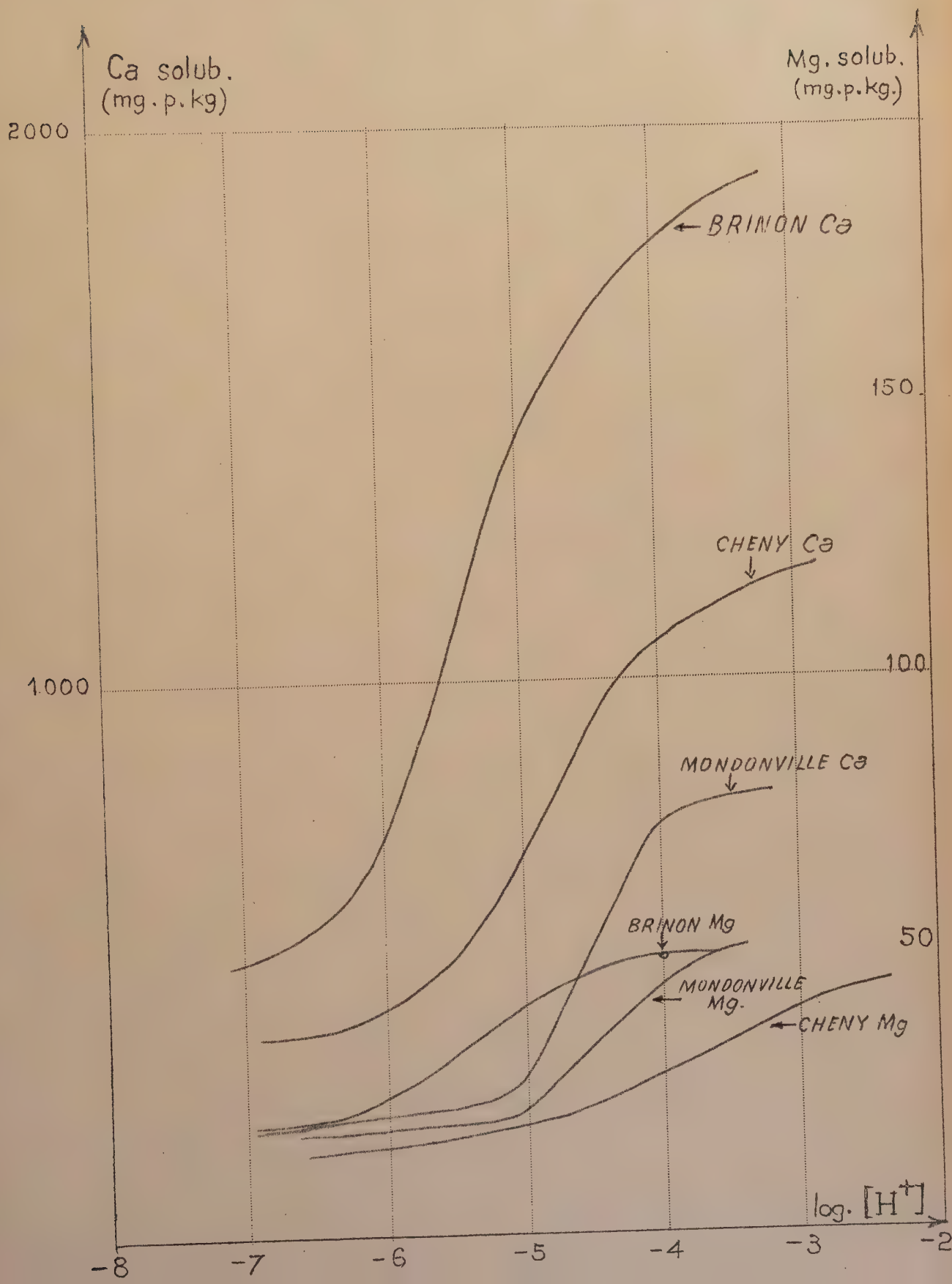
QUIBERON Mg.

DANEMARK Mg.

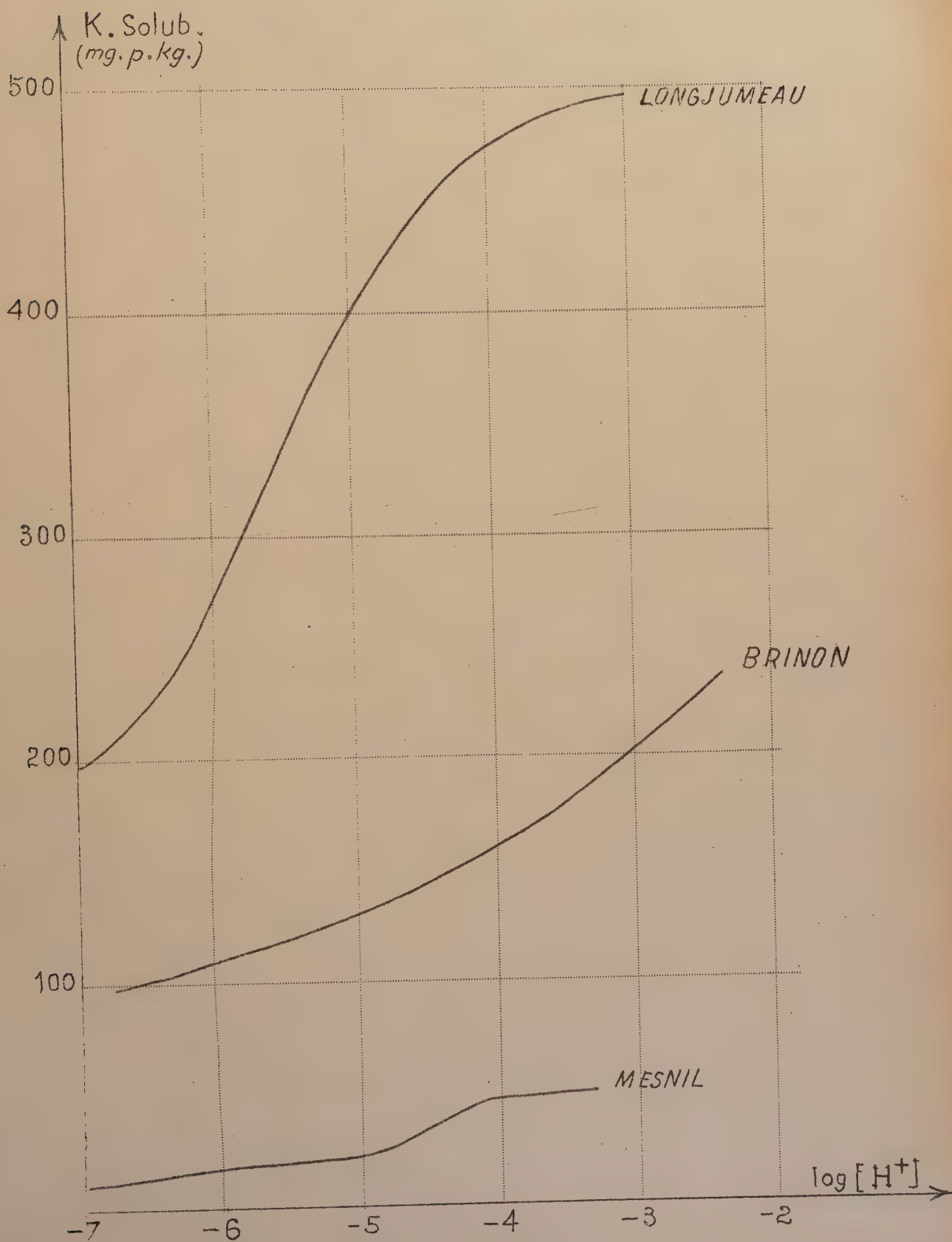
LONGJUMEAU
Mg.

MESNIL Ca

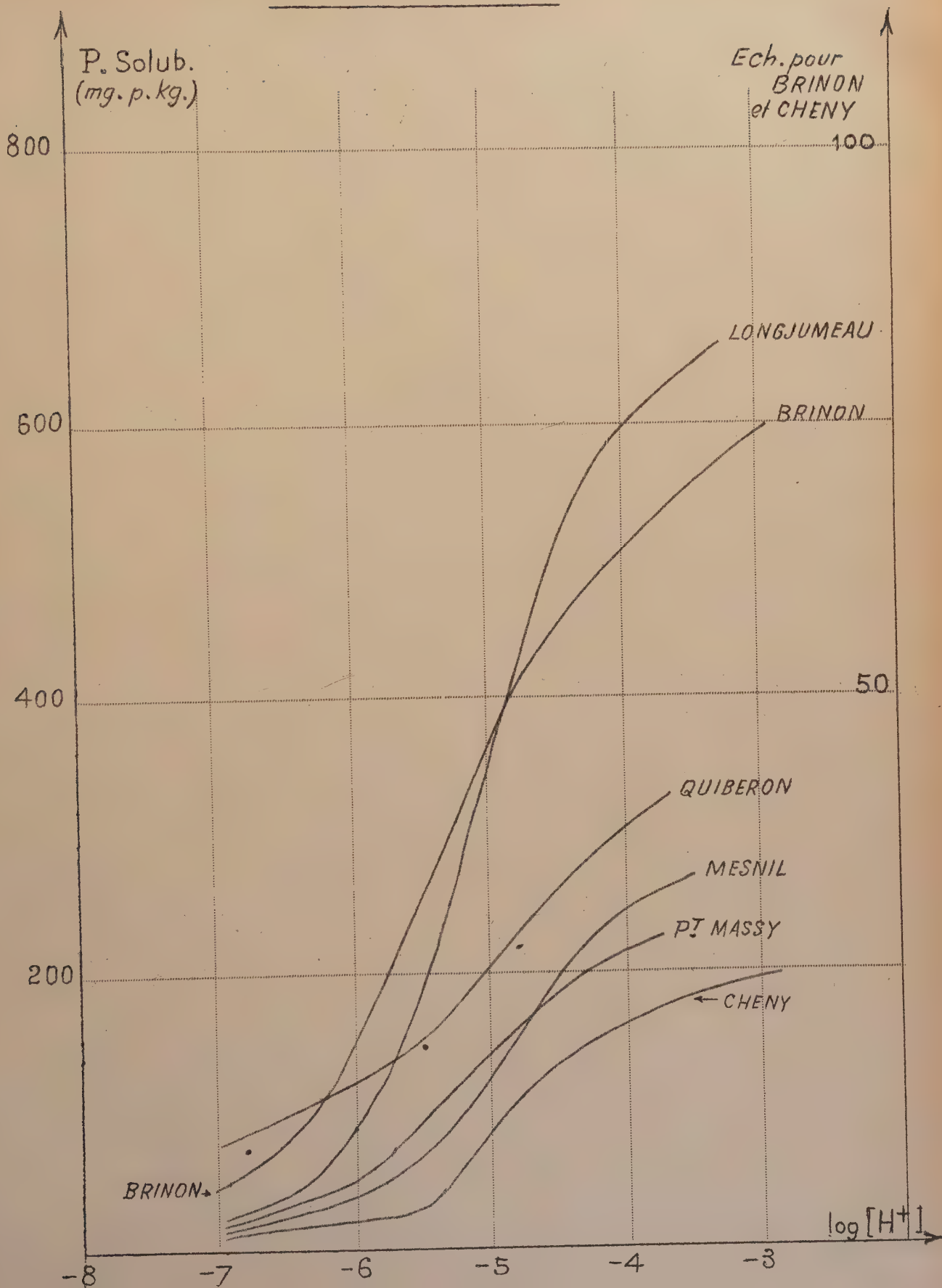
Ca et Mg : Courbes C₅₀



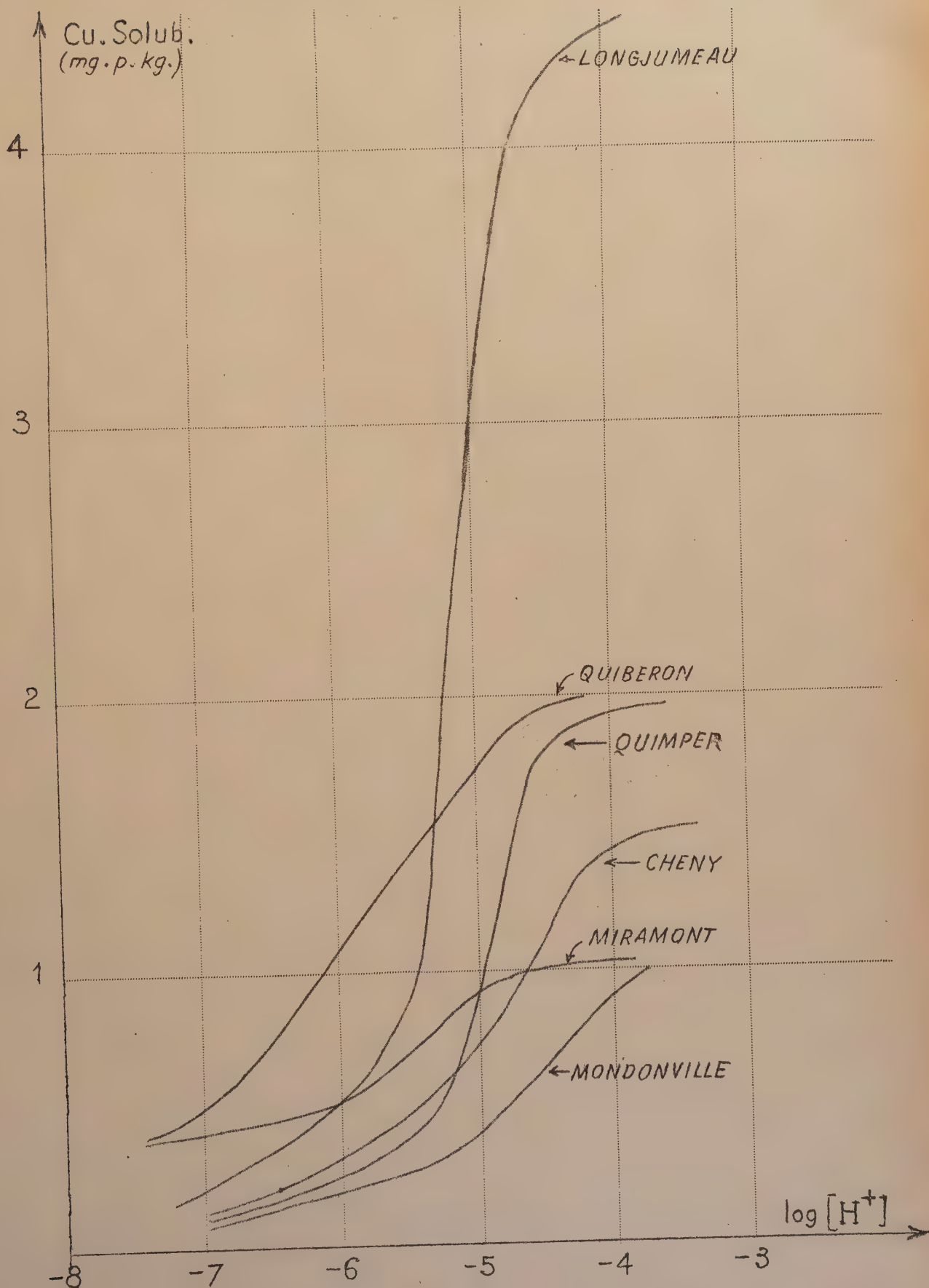
K : Courbes C₀



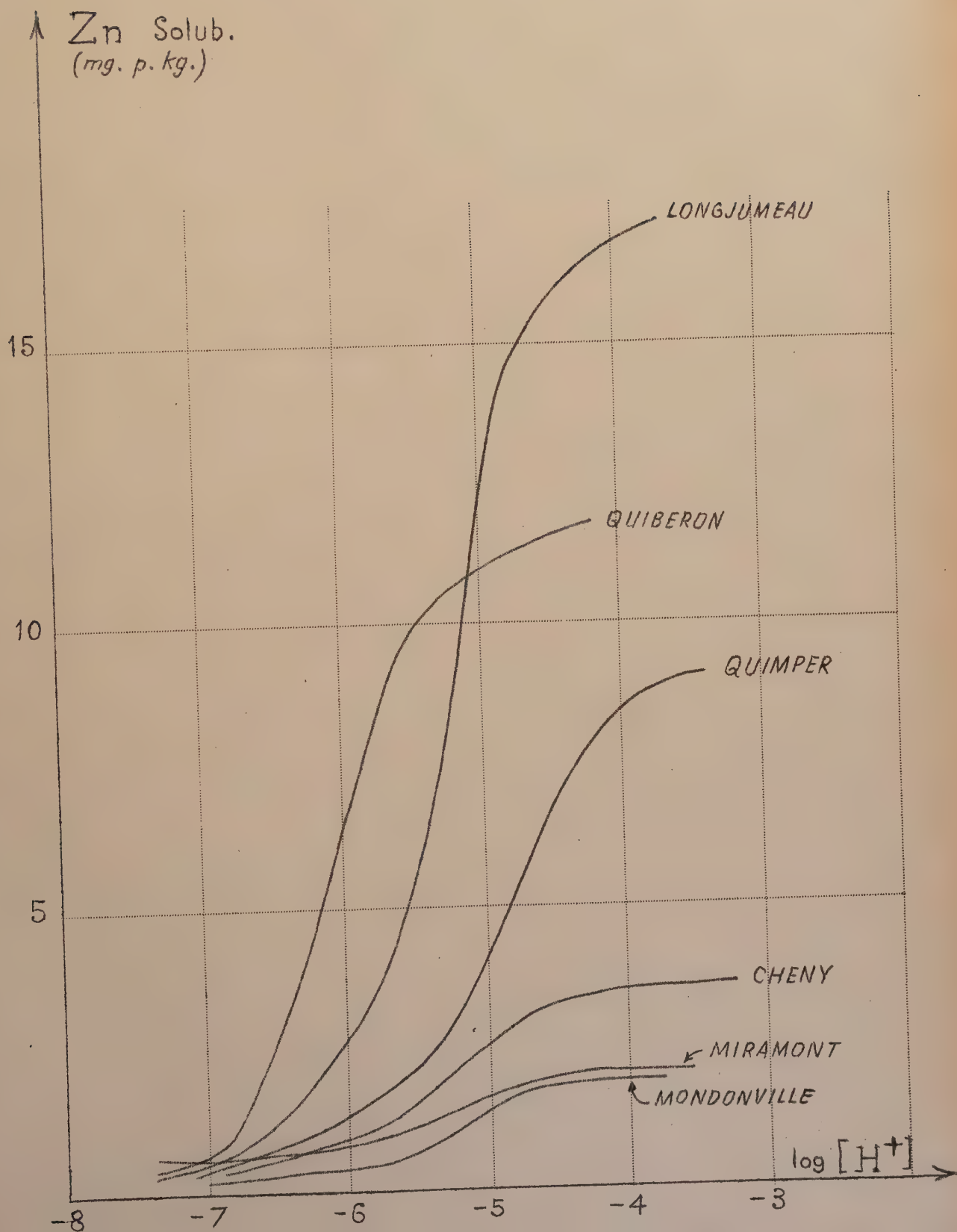
P : Courbes C



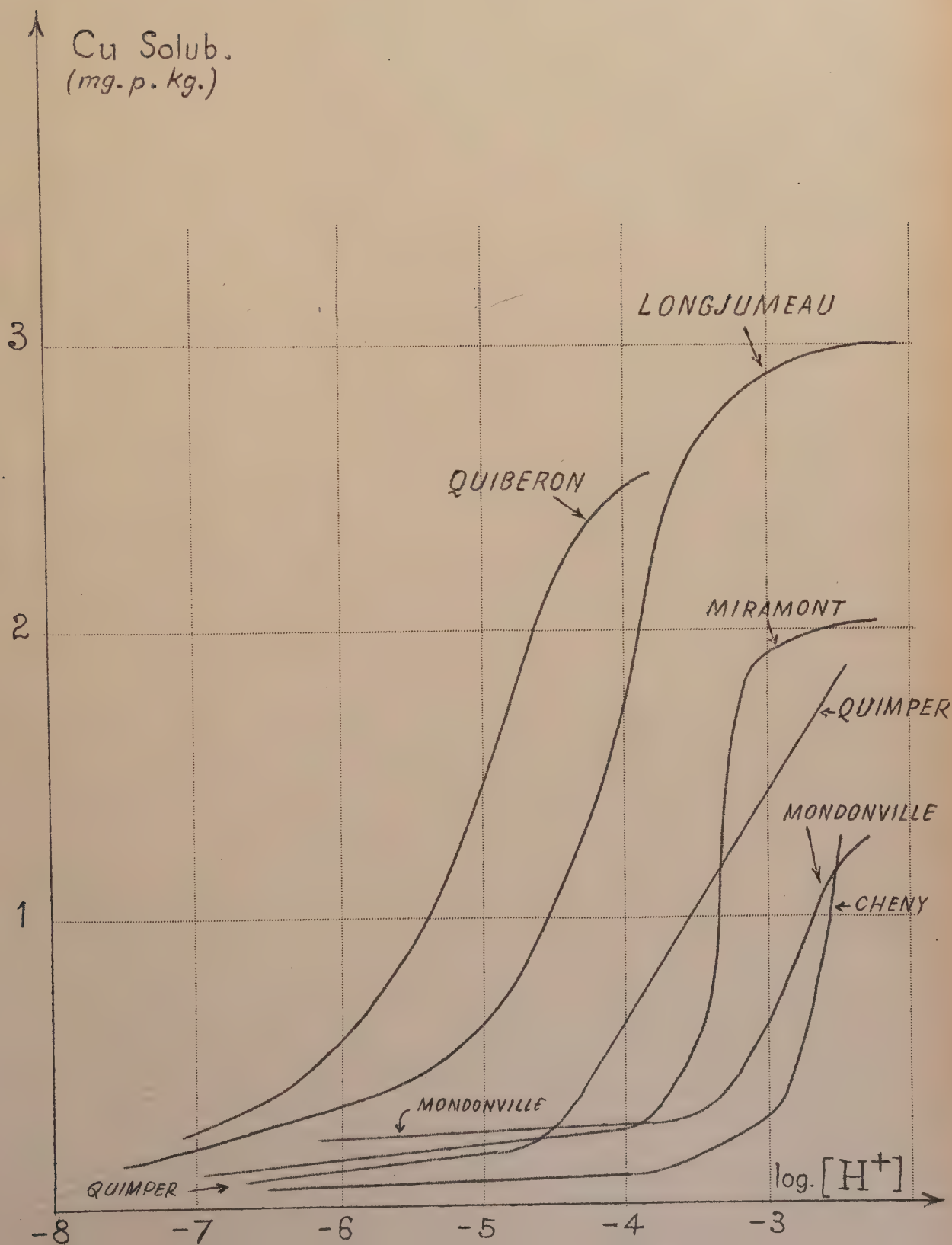
Cu : Courbes C₁



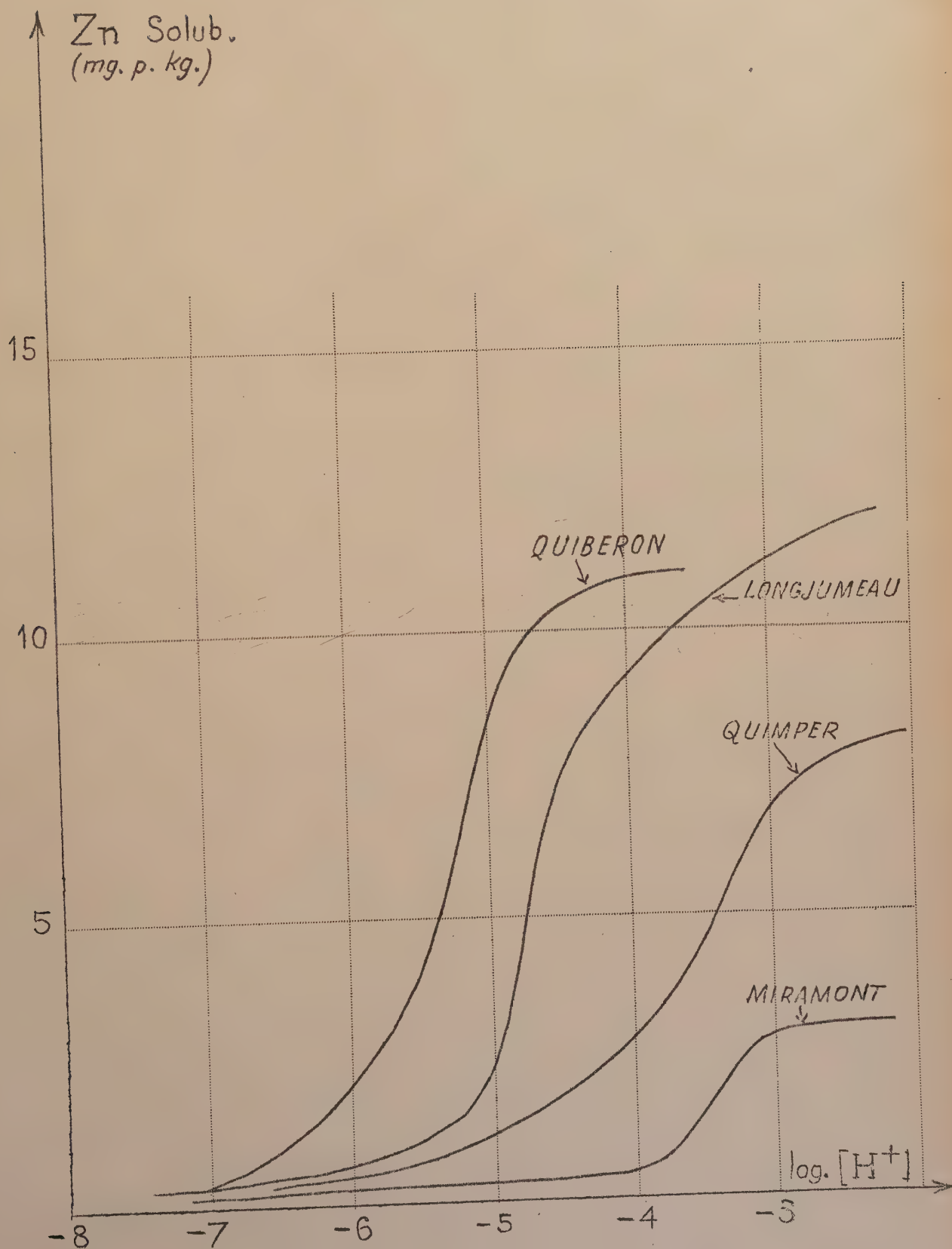
Zn : Courbes C₁



Cu : Courbes C₅₀



Zn : Courbes C₅₀



Cu. Solub.
(mg.p.kg.)

Courbes C 50
relatives aux modèles

Ech.
AMBERLITE

200

40

100

20

BENTONITE

AMBERLITE

PERMUTITE

AMBERLITE

$\log. [H^+]$

-8

-7

-6

-5

-4

-3

-2

200

Ech.
AMBERLITE

Zn. Solub.
(mg.p.kg.)

BENTONITE

TALC

PERMUTITE

AMBERLITE

20

$\log [H^+]$

-8

-7

-6

-5

-4

-3

-2

Courbes relatives au phosphore : Dans le cas du P, les quantités solubilisées ne dépendent que du pH des extraits, par suite les courbes C_0 , C_{50} et C_1 , relatives à un même échantillon de sol, sont confondues.

Si on excepte les courbes relatives aux échantillons humifères Bièvre et Vésinet, courbes quasi linéaires, les courbes C présentent un tracé sigmoïde dont le point d'inflexion est, suivant les cas, plus ou moins bien repérable. On remarquera que les abscisses des points d'inflexion les plus aisément mesurables sur les graphiques sont, tous, très voisins de - 5,2 (pH = 5,2).

Ainsi : échantillon argilocalcaire Mesnil : pH = 5
échantillon sableux et calcaire Quiberon : pH=5,2
échantillon Longjumeau à 2 p.100 de CO_3Ca pH=5,2
échantillon Brinon, peu acide pH = 5,4
échantillon Cheny, argileux, acide pH = 5,2

Courbes relatives au cuivre et au zinc. Le tracé des courbes C_0 , C_{50} et C_1 présente en général une allure sigmoïde. Cependant alors que la totalité des courbes C_1 ont un tracé en S, certaines courbes C_{50} et C_0 tournent leur concavité vers les ordonnées positives : il en est ainsi pour les courbes C_{50} et C_0 relatives au Cu des échantillons Cheny (argileux, assez acide) et Quimper (humifère), et pour la courbe C_0 relative au Zn de l'échantillon Cheny.

Les abscisses des points d'inflexion des courbes d'allure sigmoïde sont différentes suivant les échantillons de sols, et, pour un échantillon donné, suivant qu'il s'agit des courbes C_1 , C_{50} ou C_0 . Ainsi : dans le cas des courbes $(C_{50})_{\text{Cu}}$; les abscisses des points d'inflexion sont respectivement égales à - 4,9, - 4,1, - 3,5 et - 3 pour les échantillons Quiberon, Longjumeau, Miramont et Mondonville; dans le cas des courbes $(C_{50})_{\text{Zn}}$, ces abscisses ont respectivement pour valeur : - 5,4, - 4,5, - 3,4 et - 3,3; en ce qui concerne l'échantillon Miramont, les abscisses des points

d'inflexion de $(C_1)_{Cu}$, $(C_{50})_{Cu}$, $(C_o)_{Cu}$ sont respectivement égales à - 5,5 - 3,5 et - 3,5 : en général, l'abscisse de ce point est d'autant plus grande (pH plus petit) que les réactifs d'extractions sont plus dilués en cations échangeables.

II - DISCUSSION

A) Essai de vérification d'une formule résultant des lois de neutralisation : L'allure sigmoïde de la plupart des courbes C incite à chercher si le phénomène de solubilisation ne serait pas analogue, sinon identique, à l'inverse d'un phénomène de neutralisation : en effet, les cations M solubilisés par les solutions extractives salifiaient soit des acides minéraux : acide carbonique, acides phosphoriques, soit des colloïdes électronégatifs dont la parenté avec les acides faibles ou moyens est maintenant admise. Il est donc naturel d'étudier en quelle mesure une formule du type
$$pH = pk + \log \frac{M \text{ fixé}}{M \text{ solubilisé}} \quad (a')$$
 est vérifiée. S'il en était ainsi, pk serait mesuré par l'abscisse changée de signe du point d'inflexion I des courbes expérimentales. Or la position de ce point peut rarement être déterminée avec précision. Ceci ne doit d'ailleurs pas surprendre : en effet, pour un élément M donné, les accepteurs acides ou acidoïdes du sol sont de nature variée. Il est évident que chacun d'eux a un pk propre. On pense même actuellement qu'une micelle colloïdale électronégative saturée par des cations M de même nature porte en surface des groupements acides de forces différentes, les "sels" du cation M étant diversement dissociés. Dans ces conditions, il paraît remarquable qu'on puisse mesurer, - avec peu de précision, il est vrai, - un pk qui ne peut être alors qu'un pk moyen.

L'incertitude qui s'attache à la détermination de pk constitue une première difficulté quant à la vérification de la formule (a').

Cette vérification n'a de sens que si, pour la plus grande part, la mobilisation de l'élément M résulte de la présence des ions H^+ : ceci suppose que la concentration des réactifs en ions métalliques échangeables est relativement faible, ou que l'élément M est quasi inéchangeable en présence d'ions métalliques. C'est pourquoi, dans le cas du Ca, du Mg, du K, on ne devra utiliser que les résultats des extractions par l'acide acétique et les tampons les plus dilués en Na (tampons $\frac{N}{50}$); encore sera-t-il souhaitable de tenir compte des quantités échangeables en présence d'acétate neutre $\frac{M}{50}$. Dans le cas du P, du Cu, du Zn, on pourra faire état des résultats des extractions par des réactifs de concentrations variées en acétate de Na, puisque l'ion Na ne paraît pas intervenir directement dans la mobilisation de ces éléments. En ce qui concerne Ca, Mg, K, il est très difficile d'isoler les échanges M - H, car la fraction échangeable avec les ions Na est fonction de la concentration des extraits en chacun des autres ions échangeables, en particulier de la concentration en ions H^+ : pour obtenir la quantité M solubilisée dans un extrait de pH = x inférieur à 7 par action des seuls ions H, il n'est pas légitime de soustraire de la quantité totale solubilisée, M_x , la quantité solubilisée à pH 7, M_7 , même si on admet que l'effet solubilisant propre des ions H^+ d'une solution neutre est négligeable. Lorsque le pH décroît, l'action propre des ions Na des tampons $\frac{N}{50}$ décroît très rapidement en valeur relative. En effet : admettons que l'adsorption des ions Na^+ et H^+ suive la relation

$(\frac{Na}{H})_{\text{fixé}} = k (\frac{Na}{H})_{\text{solution}}^m$. A une faible diminution de pH correspond une forte augmentation relative de la concentration $\frac{H}{\text{solution}}$. Comme $\frac{Na}{\text{solution}}$ est très supérieure à $\frac{H}{\text{solution}}$, on peut supposer que $\frac{Na}{\text{solution}}$ reste constante; par suite $(\frac{Na}{H})_{\text{solution}}$ décroît rapidement quand le

pH diminue, et par suite $(\frac{Na}{H})$ fixé diminue. L'expérience m'a montré que l'activité solubilisante globale des cations en solution augmente quand le pH diminue. Comme la participation relative des ions Na^+ aux échanges décroît, on peut admettre qu'en valeur absolue la quantité solubilisée par les cations Na reste approximativement constante, quel que soit le pH des réactifs d'extraction. On pourrait donc écrire :

$(M_x)_{H^+} = (M_x) - M_7$, $(M_x)_{H^+}$ étant la quantité solubilisée au pH x par les seuls ions H^+ , M_x et M_7 étant respectivement les quantités totales solubilisées par les extraits de pH x et de pH 7. $(M_x)_{H^+}$ est fourni par l'analyse chimique.

Le problème essentiel est donc de déterminer M fixé sur l'échantillon de sol en équilibre avec l'extrait. M fixé peut évidemment être calculé par différence si on évalue M_t , quantité totale de l'élément M qui participe aux échanges $M^+ - H^+$. Supposons les courbes (C) tracées dans le système de coordonnées $+ \log H = - pH$ en abscisses, $(M_x)_H$ en ordonnées. Si les courbes (C) étaient identiques à des courbes de neutralisation, le point d'inflexion I d'abscisse p_k serait un centre de symétrie, le palier correspondrait à l'état de salification nulle, son ordonnée serait double de celle du point I, si on admet qu'à $pH = 7$, $(M)_H$ est nulle. J'admettrai donc M_t est mesurée par $2 (M_{-pH I})$; $M_{fixé}$ pourra alors être calculé par différence. On dispose donc de tous les éléments numériques pour calculer $p_k + \log \frac{M_{fixé}}{M_{solubilisé}}$, valeur théorique du pH des extraits qu'on pourra comparer à la valeur expérimentale. On peut alors faire les constatations suivantes :

1°- Chaque fois que les courbes C_{50} et C_0 relatives au Ca et au Mg présentent un point d'inflexion bien repérable, le pH calculé est peu différent du pH expérimental. Si on porte en abscisses $- pH_{calculé}$ et en ordonnées M, on obtient des courbes C' dont le tracé est voisin de celui des courbes (C).

2°- En ce qui concerne le K, la courbe C'_0 relative à l'échantillon très calcaire Mesnil est voisine de la courbe expérimentale C_0 . Par contre, en ce qui concerne le potassium de l'échantillon Longjumeau, les courbes obtenues sont assez différentes, les valeurs $pH_{\text{calculé}}$ et $pH_{\text{expérimental}}$ étant elles-mêmes très différentes dès que les pH sont inférieurs à pk .

3°- Dans le cas du P, toutes les fois que pk peut être déterminé graphiquement avec une assez bonne précision, les valeurs expérimentales du pH et celles calculées d'après la relation $pH = pk + \log \frac{P \text{ fixé}}{P \text{ solub}}$ sont très voisines : C et C' coïncident pratiquement dans un grand intervalle de pH entourant pk : tout se passerait donc comme si la solubilisation du P résultait de l'équation $(PO_4H^{--})_{\text{fixé}} + H^+ \rightleftharpoons (PO_4H_2^-)_{\text{solubilisé}}$.

4°- En ce qui concerne les extractions du Cu et du Zn par les réactifs $\frac{N}{50}$ et par l'acide acétique, il est difficile de calculer avec précision $pk + \log \frac{M \text{ fixé}}{M \text{ solub}}$. chaque fois que $\frac{M \text{ fixé}}{M \text{ solub}}$ est très petit ou très grand, en raison de l'incertitude qui du fait des erreurs expérimentales affecte le numérateur ou le dénominateur de ce rapport. Il est donc pratiquement vain de comparer les valeurs du pH calculé et du pH mesuré quand le rapport précédent est très différent de l'unité, c'est-à-dire quand le pH expérimental est nettement différent de pk . Dans un intervalle de pH d'amplitude relativement faible entourant pk , on constate que les courbes C et C' ont des tracés assez voisins. Cependant la courbe théorique C'_0 s'écarte beaucoup de la courbe expérimentale C_0 dans le cas de l'échantillon Longjumeau, en ce qui concerne le Cu; les courbes C'_{50} relatives au Cu et au Zn de l'échantillon Miramont ne sont voisines des courbes expérimentales que dans un intervalle très restreint de pH entourant pk .

En ce qui concerne les extractions du Cu et du Zn par les tampons N, les valeurs expérimentales et calculées du pH sont très voisines pour la plupart des échantillons étudiés mais les écarts sont grands dans le cas de l'échantillon Miramont.

J'ai effectué les mêmes calculs en utilisant les résultats des extractions du cuivre et du zinc fixés sur les échangeurs d'ions : les résultats des extractions par les tampons N fournissent pour le pH calculé des valeurs concordantes avec celles du pH réel des extraits; par contre, en ce qui concerne les résultats des extractions par les tampons $\frac{N}{50}$, les valeurs obtenues sont nettement différentes, sauf, bien entendu, dans le voisinage immédiat de pk. On doit cependant signaler un accord satisfaisant pour l'aluminosilicate synthétique Decalso Y.

On trouvera dans le tableau suivant quelques exemples des résultats de la confrontation des valeurs expérimentales du pH et des valeurs calculées.

Extraction du Ca par les tampons $\frac{N}{50}$

Echantillon Longjumeau : pk = 5,2 :

pH expérimentaux 6 - 5,5 - 4,8 - 4,5 - 3,9 - 3,6

pH calculés 6,1 - 5,6 - 4,8 - 4,5 - 4,1 - 3,6

Echantillon Brinon pk = 5,25

pH expérimentaux 6,3 - 5,6 - 5 - 4,4 - 4

pH calculés 6,35 - 5,5 - 5 - 4,4 - 4,1

Extraction du Mg pour les tampons $\frac{N}{50}$

Echantillon Longjumeau : pk = 5,2

pH expérimentaux : 6 - 5,5 - 4,8 - 4,5 - 3,9

pH calculés 5,5 - 5 - 4,8 - 4,6 - 4,3

Echantillon Brinon : $pK = 5,2$

pH expérimentaux 6,3 - 5,6 - 5 - 4,4 - 4

pH calculés 6,2 - 5,7 - 4,9 - 4,6 - 4

Extraction du P : Echantillon Longjumeau $pK = 5,2$

pH expérimentaux 6 - 5,2 - 4,8 - 3,9

pH calculés 6 - 5,2 - 4,85 - 3,8

Extraction du Cu par les tampons $\frac{N}{50}$:

Echantillon Longjumeau $pK = 4,1$

pH expérimentaux : 5,2 - 4,7 - 4 - 3,5 - 2,5

pH calculés 4,8 - 4,5 - 4 - 3,4 - 2,9

Extraction du Cu par les tampons N :

Echantillon Longjumeau : $pK = 5,1$

pH expérimentaux : 5,4 - 4,9 - 4

pH calculés 5,7 - 4,8 - 4,1

Extraction du Zn par les tampons $\frac{N}{50}$

Echantillon Longjumeau : $pK = 4,6$

pH expérimentaux 5,2 - 4,7 - 4 - 3,4

pH calculés 5,4 - 4,7 - 4,1 - 3,7

Extraction du Cu par les tampons N : échantillon Miramont

(écarts très importants entre pH calculé et pH exp. : $pK = 3,5$)

pH expérimentaux : 6 - 5 - 4 - 2,8

pH calculés 4,6 - 4,5 - 4,5 - 2,2

En résumé : les résultats expérimentaux des extractions par les tampons acétiques dilués et par l'acide acétique permettent de vérifier d'une manière approximative la relation

$$pH = pK + \log \frac{M \text{ fixé}}{M \text{ solub.}}$$

dans le cas du Ca et du Mg. Cette relation est, pour le P, vérifiée quelle que soit la concentration des réactifs. En ce qui concerne K, une relation analogue n'est exacte

(extractions par l'acide acétique) que pour un échantillon calcaire.

Les résultats des extractions du Cu et du Zn peuvent être, en première approximation, représentés par la relation précédente; à condition que le pH des extraits ne soit pas trop différent de pK ; les écarts entre les pH réels et les pH calculés sont en général d'autant plus grands que l'extrait est moins concentré en ions échangeables.

Dans la plupart des cas, tout se passerait donc comme si les éléments solubilisés par les ions H^+ provenaient de combinaisons salines résultant de la neutralisation par des bases minérales d'acides de nature variée.

B) Certaines des courbes (C), notamment des courbes C_{50} et C_0 relatives au Cu et au Zn tournent leur concavité vers les ordonnées positives. Or, les quantités solubilisées devant tendre nécessairement vers une limite lorsque le pH des extraits diminue (limite au plus égale à la quantité totale de l'élément), il est évident que toutes les courbes (C) devraient avoir un point d'inflexion. Si certaines n'en présentent pas, c'est vraisemblablement parce qu'il est impossible, à l'aide d'acide acétique, d'atteindre un pH suffisamment bas : pour de telles courbes, pK serait inférieur au pH de l'extrait le plus acide.

Cette remarque permet d'effectuer une double comparaison :

1°- comparaison entre les pK relatifs à un même élément et à des échantillons différents;

2°- comparaison entre les pK relatifs à un même échantillon et à des éléments différents.

Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

Valeurs des pH correspondant aux points d'inflexion des courbes (C)				
échantillons	Ca (tamp. $\frac{N}{50}$)	Mg (tamp. $\frac{N}{50}$)	K (acide acét.)	P
Mesnil (CO_3Ca 40%)	5	-	4,5	4,8
Longjumeau (CO_3Ca 2%)	5,2	5,2	5,2	5,25
Brinon (non calc.)	5,2	5,2	2,5	5,4
Cheny (acide)	4,8	3	-	5
Mondonville (acide)	4,5	4,3	-	-

Valeurs des pH correspondant aux points d'inflexion des courbes (C)						
échant.	cuivre			zinc		
	tamp. N	tamp. $\frac{N}{50}$	ac. acét.	tamp. N	tamp. $\frac{N}{50}$	ac. acét.
Quiberon	6	5	-	6	5,4	-
Longjumeau	5,1	4,1	4	5,2	4,6	-
Miramont	5,5	3,5	3,5	5,5	3,5	-
Quimper	5	3	3	4,9	3,7	3,5
Mondonville	4,8	3,2	3	5,2	$\leq 3,5$	2,5 à 3
Cheny	4,8	# 2,5	# 2,5	4,8	$\leq 3,5$	$\leq 2,5$
kaolinite (pH 4,3)	6	5,3		6	5,3	
bentonite (pH 5,4)	6	3,5		6	3,9	
talc	-	-		5,4	5,2	
permutite	5,3	4,4		5,5	4,2	
amberlite	4,5	3,6		4,5	3,7	

On constate : 1° - que, pour l'élément donné, les valeurs de pk sont différentes suivant l'échantillon de sol : le pk étant en général d'autant plus bas que l'échantillon est plus acide; mais qu'en ce qui concerne le P les variations individuelles paraissent sans rapport avec l'état de saturation du sol.

2°- que, pour Cu et Zn, les valeurs de p_k sont d'autant plus élevées que la concentration du réactif est plus grande.

3°- que, pour un échantillon donné, les valeurs de p_k dépendent de l'élément solubilisé : les p_k relatifs au Cu et au Zn sont en général bien inférieurs aux p_k relatifs au Ca, au Mg et au P, le p_k relatif au K a des valeurs très variables suivant l'échantillon, voisines de $p_{k_{Ca}}$ dans le cas des sols calcaires, de $p_{k_{Cu}}$ dans le cas de l'échantillon non calcaire.

Une valeur faible pour p_k est, pour l'élément considéré, l'indice d'une faible mobilité en présence d'ions H^+ puisque $-p_k$ mesure l'abscisse pour laquelle une variation de pH a la plus grande efficacité sur la solubilisation de l'élément. En ce qui concerne Ca, Mg, K, la lère constatation est donc en accord avec le fait bien connu que l'échangeabilité d'un élément est d'autant plus petite que le degré de saturation du sol est plus faible. Si on admet que, dans le cas de sols argileux, la solubilisation du Cu et du Zn résulte de l'instabilité en présence d'ions H^+ du réseau cristallin des argiles, il pourrait paraître paradoxal de constater que les p_k relatifs à ces éléments sont plus petits quand le sol est acide que lorsqu'il est neutre : l'acidité propre des sols devrait au contraire préparer les éléments Cu et Zn à être solubilisés; autrement dit, les p_k relatifs aux échantillons acides devraient être plus élevés que les p_k relatifs aux échantillons neutres. On remarquera qu'en ce qui concerne le Cu et le Zn des sols argileux (Miramont, Mondonville, Cheny) les différences entre les p_k sont petites et que les p_k les plus bas sont relatifs à l'échantillon Cheny, le plus argileux, et non à l'échantillon Mondonville, le plus acide : pour le Cu et le Zn, le taux et vraisemblablement la nature minéralogique de l'argile a plus d'importance que la réaction du sol.

On sait que $pk = pk' + \log \alpha$, pk' étant le pk réel et α le degré d'ionisation du "sel" sol-M : pk , pk' apparent, est d'autant plus faible que α est plus petit, c'est-à-dire que les combinaisons dans le sol de l'élément M sont moins ionisées, ou bien que pk' est lui-même plus faible, c'est-à-dire que la force acide propre des acidoïdes du sol est plus grande.

Suivant la 2e constatation relative au Cu et au Zn, tout se passe comme si, en présence de solution saline concentrée, la constante d'acidité propre k' était plus faible (pk' plus grand) ou comme si α était augmenté : à la suite d'un effet de sel, la dissociation des cations adsorbés serait favorisée par la présence dans les solutions d'acétate de Na à une concentration élevée. On sait que les faits observés sont imputables à une fixation d'ions H^+ par le sol supérieure quand l'échantillon est en contact avec une solution tampon concentrée que lorsqu'il est en contact avec une solution tampon diluée.

De nombreux expérimentateurs, en particulier BRADFIELD et MARSHALL ont constaté que le pH d'une suspension d'argile partiellement saturée de cations M^+ est d'autant plus élevé que la base MOH est plus forte. Suivant ces auteurs colloïde K devrait être plus dissocié que colloïde Ca et colloïde Mg, eux-mêmes plus dissociés que colloïde Cu ou colloïde Zn.

Ionisation de l'argile (d'après C.E. MARSHALL) (114 a)					
	conc. de l'argile	conc. du cation échangeable	fraction active des cations		
			Na	K	Ca
kaolinite	10	0,03	0,34	0,33	0,080
montmorillonite	1	0,10	0,21	0,25	0,022

Or, dans le cas de l'échantillon argileux non calcaire Cheny, $pk_{Mg} \# pk_{Cu} \# pk_{Zn}$, colloïde Mg présenterait donc un coefficient de dissociation voisin de colloïde-Cu et de colloïde-Zn nettement inférieur à celui de colloïde Ca. De même, dans le cas de l'échantillon Brinon, colloïde-K devrait être considéré comme plus faiblement dissocié que colloïde Ca, puisque pk_K est inférieur à pk_{Ca} (extraction par l'acide acétique) Mes résultats ne peuvent donc pas s'expliquer uniquement par des différences entre les degrés d'ionisation des complexes d'adsorption suivant l'élément adsorbé : il faut admettre que les pk réels des groupements acidoïdes du sol sont différents suivant qu'ils sont salifiés par l'un ou l'autre des cations Ca, Mg, K, Cu, Zn.

J'ai agité des parties aliquotes d'échantillons de divers échangeurs de cations (kaolinite, bentonite, permutite, amberlite IRC 50) avec des solutions légèrement acides contenant les cations Ca, Mg, K, Cu, Zn. Les éléments fixés sont ensuite déplacés, suivant la technique habituelle, par des tampons acétate-acide acétique $\frac{M}{50}$ en acétate. L'expérience montre que les pk des courbes de solubilisation des divers éléments décroissent dans l'ordre : $Ca, Mg \geq K > Cu \geq Zn$. Notons d'ailleurs que K solubilisé augmente quand le pH des extraits $\frac{N}{50}$ diminue contrairement à ce qui avait été observé pour les sols.

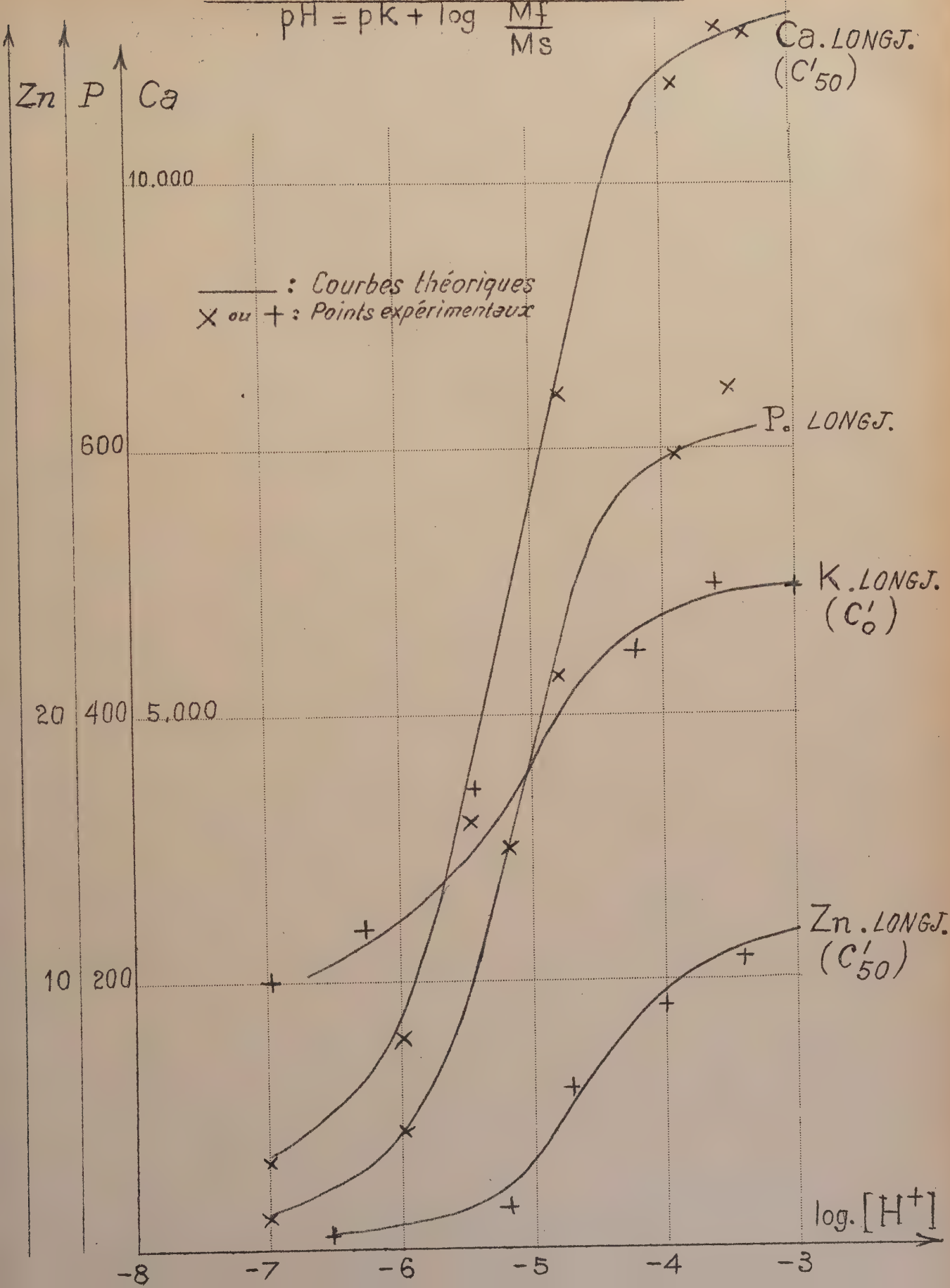
Ainsi : en ce qui concerne l'aluminosilicate artificiel Decalso Y :

$$pk_{Ca} \# pk_{Mg} \# pk_K = 5$$

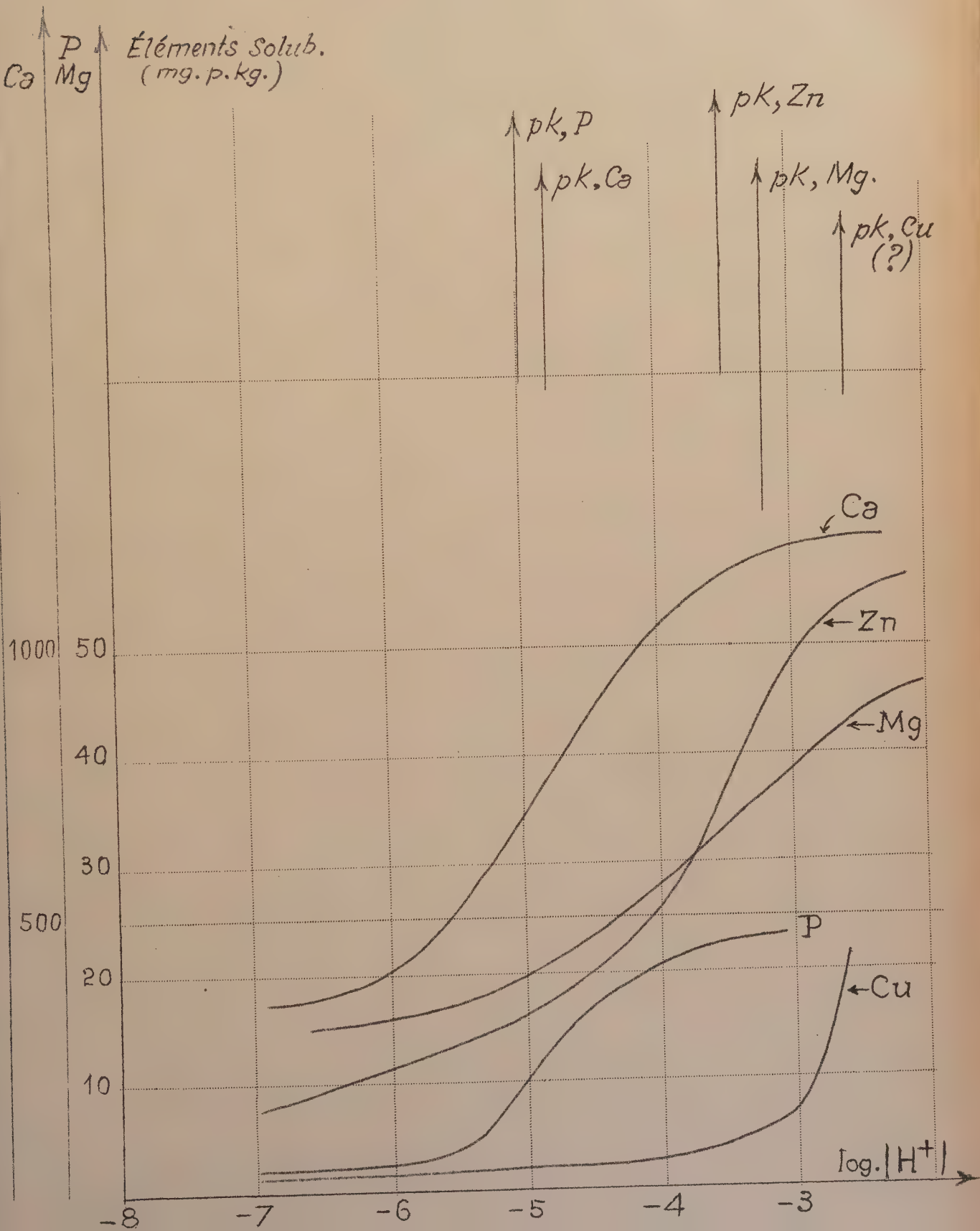
$$pk_{Cu} \# pk_{Zn} = 4,3 ;$$

Essai de vérification de la relation

$$pH = pK + \log \frac{M_f}{M_s}$$

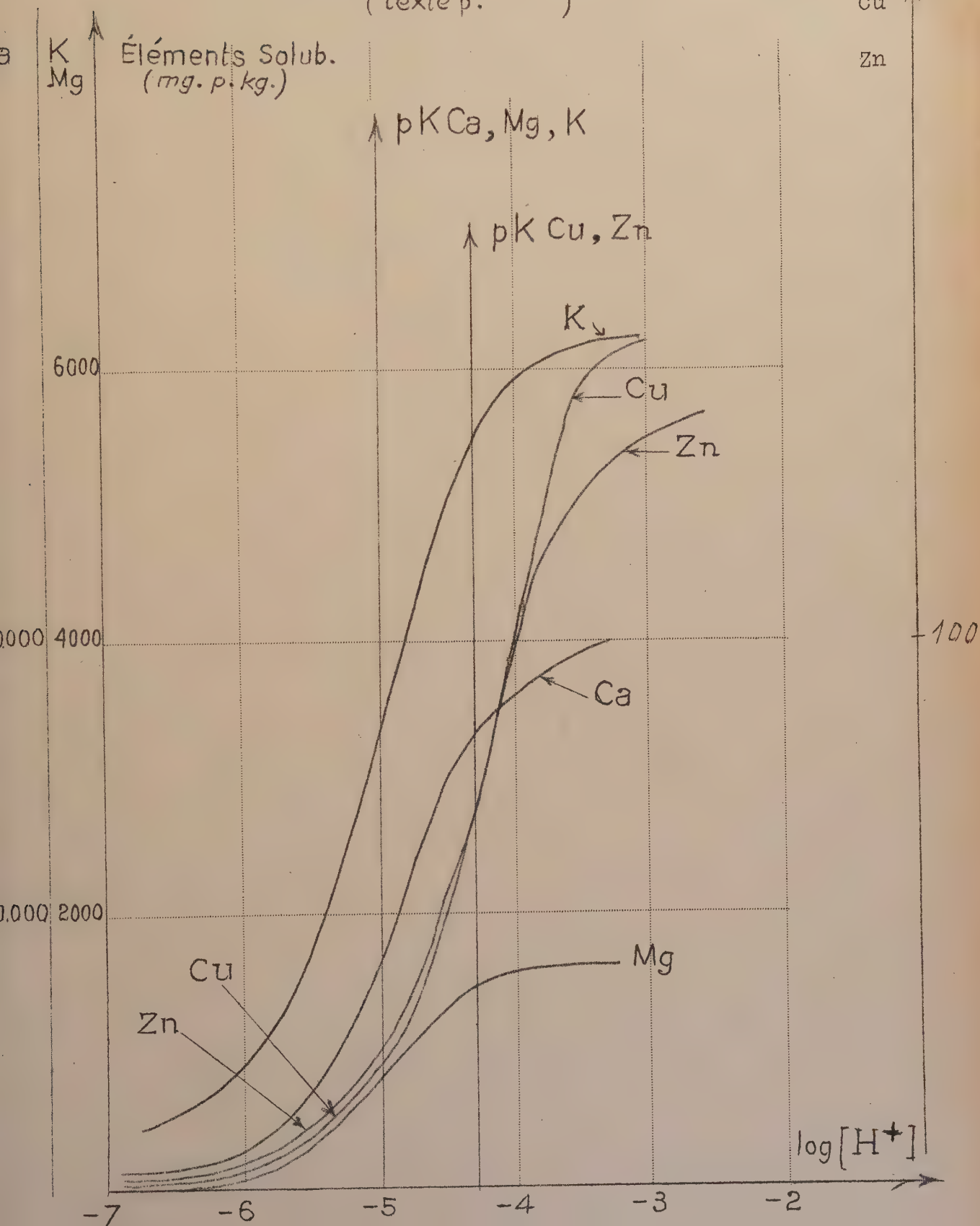


Courbes C₅₀ relatives à l'échantillon Cheny.
(cf. texte p.)



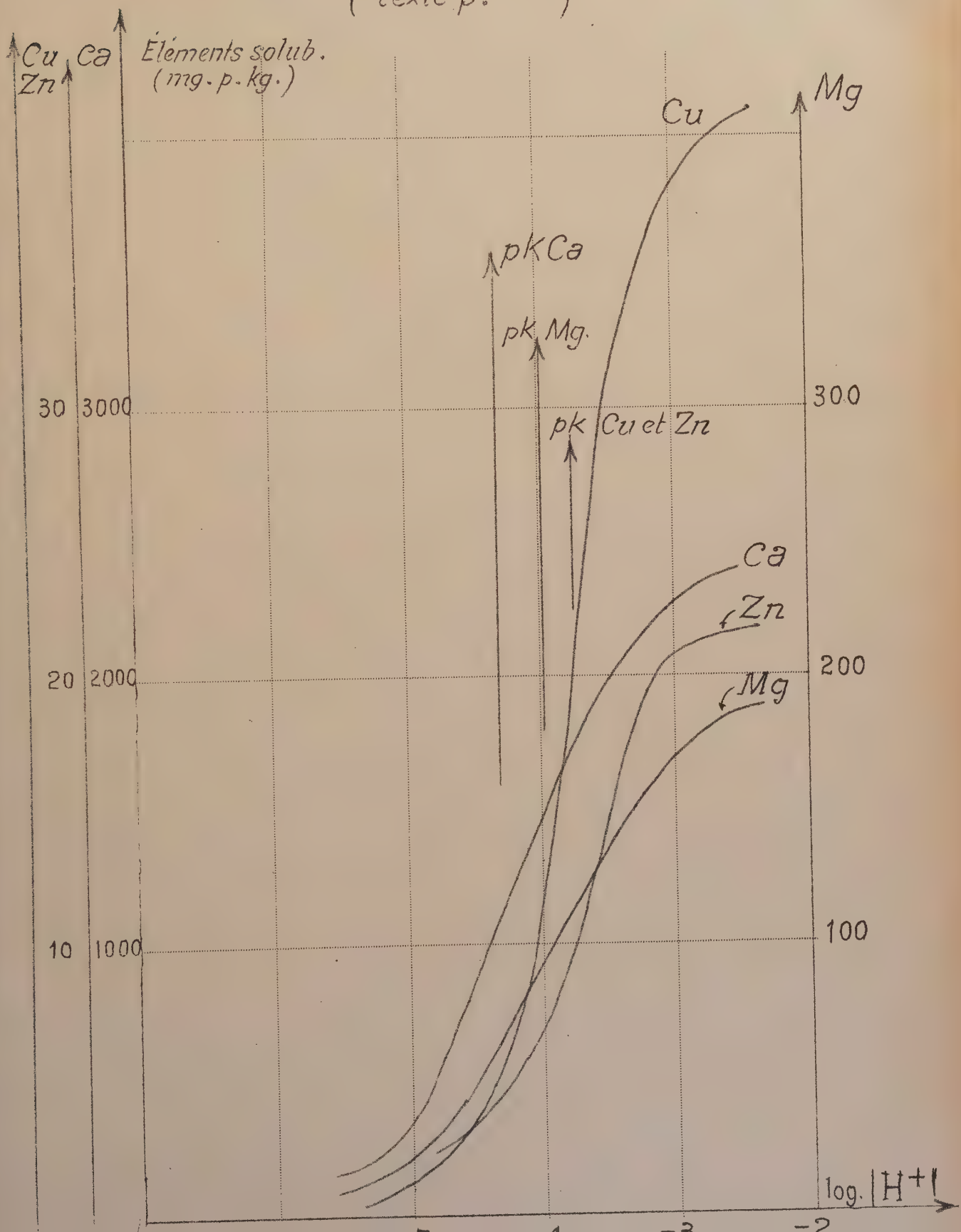
Solubilisation de Ca, Mg, K, Cu. et Zn fixés sur une permutoite (tampons $\frac{N}{50}$)

(texte p.)



Solubilisation de Ca, Mg, Cu et Zn fixés par l'amberlite IRC.50 (tampons $\frac{N}{50}$)

(texte p.)



en ce qui concerne une bentonite (montmorillonite) :

$$pk_{Ca} \neq pk_{Mg} \neq 5$$

$$pk_{Cu} \geq 4$$

$$pk_{Zn} \leq 4 ;$$

en ce qui concerne l'amberlite

$$pk_{Ca} = 4.3$$

$$pk_{Mg} = 4$$

$$pk_{Cu} \neq pk_{Zn} = 3.7$$

Tout se passe donc comme si les échangeurs possé-
daient des groupements acidoïdes de force variée et comme
si les groupements acidoïdes les plus faibles (pk' plus élevés)
s'emparaient des cations des bases les plus fortes et que les
groupements acidoïdes les plus forts s'emparaient des cations
des métaux lourds : il existerait dans le sol des groupements
prédestinés, - en quelque sorte -, à recevoir tel ou tel cation.
Cependant cette spécificité n'est pas absolue : si la concep-
tion précédente rend le plus souvent compte des résultats
concernant Ca, Mg, Cu et Zn, elle n'explique pas les diffé-
rences entre les comportements du K, et parfois du Mg et du
Ca, suivant que le sol est acide ou neutre : il faudrait
admettre que K salifie d'abord les groupements les plus
faiblement acides, mais qu'il puisse migrer par la suite vers
des accepteurs dont la force acide est plus grande, ce trans-
port n'étant possible que si le colloïde n'est pas suffisam-
ment saturé par des ions alcalinoterreux. Mais il paraît
également légitime de penser que la force acide de tel
groupement spécifique, celui qui accepte le K par exemple,
dépend de l'état du reste de la micelle et en particulier du
degré de saturation en Ca. La chimie offre en effet de nom-
breux exemples de groupements acides dont l'ionisation est

fonction de la nature et de la position d'autres groupements : substituants halogénés, doubles liaisons ... etc.)

Il convient de noter que les conceptions précédentes conduisent en général à des résultats conformes au fait expérimental bien connu que l'affinité des cations pour les argiles et les résines synthétiques est fonction de la valence et du rayon ionique et permettent d'expliquer les exceptions.

Les p_k relatifs au P sont indépendants de l'état de saturation du sol et, d'une manière générale, ils ne paraissent pas dépendre de la nature de l'échantillon : ils sont relativement élevés, qu'il s'agisse d'échantillons calcaires, neutres ou acides, riches ou pauvres en colloïdes. S'il est vrai que le P est inclus dans le sol dans des cations complexes phosphocalciques, il faut admettre ou bien que les restes acides capables d'accepter les alcalinotereux ou ces cations complexes sont de nature différente, ou bien que la dissociation des combinaisons correspondantes est différente : Tout se passe comme si le p_k propre des accepteurs du P était élevé, c'est-à-dire comme si leur force acide était faible, ou bien comme si le degré d'ionisation du sel colloïde - (Ca P) était grand : pour le moment, il est impossible de se prononcer sur cette alternative.

Il serait évidemment très intéressant de parvenir à connaître la nature réelle de ces accepteurs dans le cas des sols peu calcaires, mais le problème est très ardu.

Sans trop s'avancer, on peut prévoir (cf. chapitre III).

1°- que les accepteurs du Ca sont en surface des colloïdes, puisque Ca ne rétrograde pas.

2°- que ceux du Cu et du Zn des sols argileux sont internes, les charges négatives qui leur sont associées étant fixées sur les faces internes des feuilletts, au voisinage des remplacements isomorphes, que ceux du Cu et du Zn

des sols humifères sont externes, ou peu profonds, de nature carboxylique.

3°- que les accepteurs du K et du Mg participent des 2 genres, les cations existant à l'état échangeable et à l'état rétrogradé.

C) Etude des courbes de solubilisation tracées dans le système de coordonnées (log H, log M) (Courbes L)

Description des courbes : Les courbes obtenues en portant en abscisses log H (- pH) et en ordonnées log M (M = quantités solubilisées exprimées en mg par kg de terre ou en mg pour 10 l d'extrait) seront désignées par L_1 , L_{50} , L_0 selon qu'elles représentent les résultats d'extractions par les tampons N, par les tampons $\frac{N}{50}$ ou par les solutions d'acide acétique.

Les courbes L_1 relatives au Ca et au Mg des sols non calcaires, les courbes L_1 et L_{50} relatives au K sont des parallèles à l'axe des abscisses et, par suite, leur étude ne présente aucun intérêt.

En ce qui concerne Ca, Mg, K, P les autres courbes ne présentent aucun point singulier : 1°- ou bien elles sont approximativement linéaires, mais non parallèles à l'axe des abscisses (c'est en particulier le cas des courbes, $(L_1)_{Ca}$ et $(L_1)_{Mg}$ relatives à l'échantillon calcaire Quiberon des courbes $(L_{50})_{Mg}$ relatives aux échantillons argileux et acides Mondonville et Cheny, de la courbe $(L_0)_K$ relative à l'échantillon non calcaire Brinon et d'un certain nombre de courbes $(L_0)_P$). 2°- ou bien ces courbes L tournent leur concavité vers les abscisses positives et, par suite, leur pente décroît constamment.

Les courbes relatives au Cu et au Zn sont d'allure plus variée : toutes les courbes L_1 et la plupart des courbes L_{50} sont linéaires ou tournent leur concavité vers les

abscisses positives; on conviendra de les désigner par courbes de 1ère espèce. Par contre certaines courbes L_{50} et presque toutes les courbes L_0 ont une allure sigmoïdale : le tracé en S est particulièrement net, en ce qui concerne les courbes $(L_0)_{Cu}$ Cheny, $(L_{50})_{Cu}$ et $(L_{50})_{Zn}$ Mondonville, $(L_0)_{Zn}$ Longjumeau, $(L_0)_{Zn}$ Cheny.

Ces courbes seront conventionnellement désignées par courbes de 2e espèce.

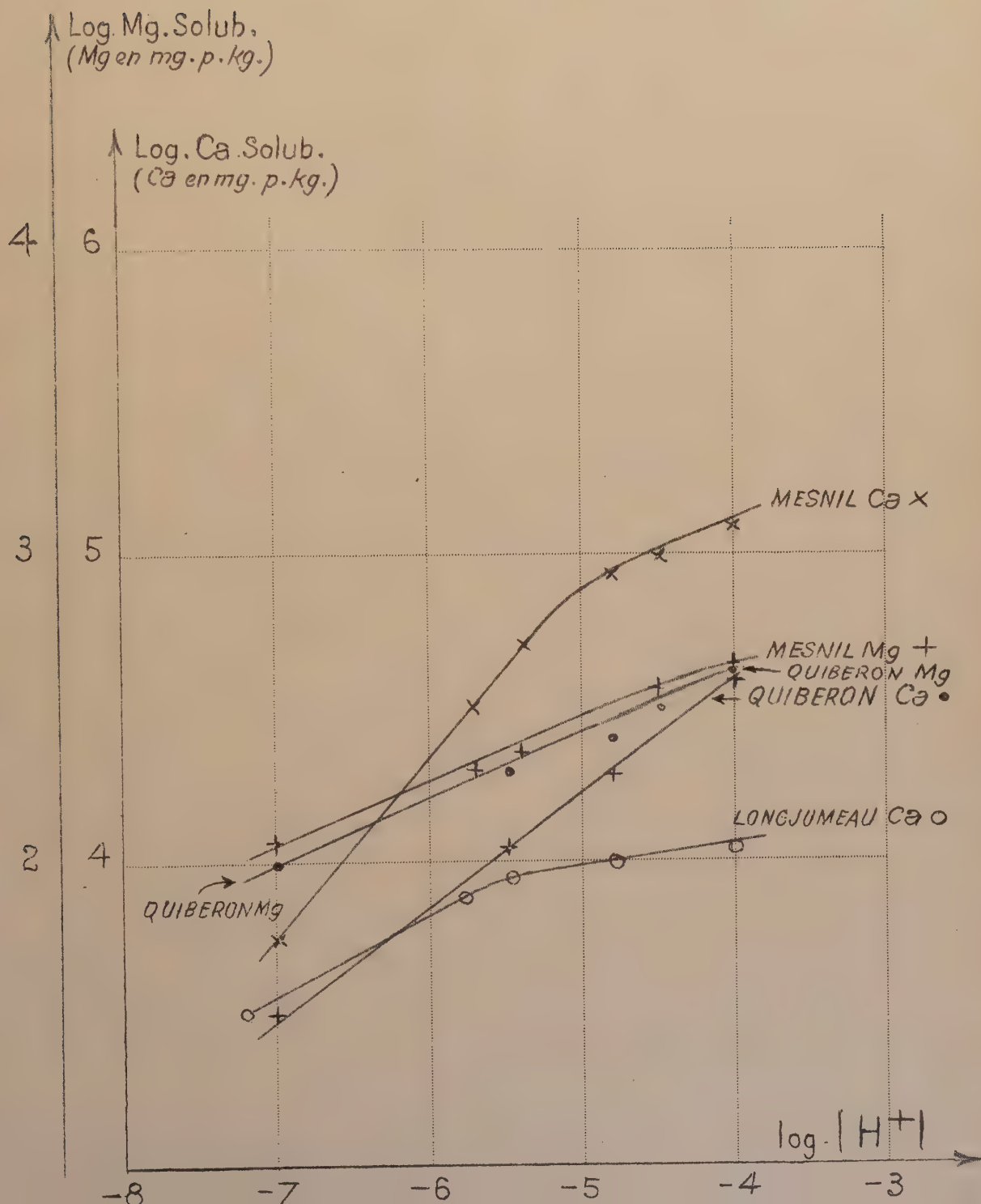
DISCUSSION : Dans le cas d'un échange entre un cation M adsorbé sur les colloïdes du sol et les ions H^+ des solutions, la loi de Freundlich conduirait à la relation $M = k / H^m$. Cette relation paraît valable dans le cas d'échange entre 2 cations métalliques, si les concentrations restent très faibles : on peut donc admettre que la solubilisation par les ions H des ions M fixés par adsorption sur un colloïde vérifie une telle loi, à condition que l'acidité des solutions déplaçantes soit suffisamment petite.

On sait d'autre part qu'en ce qui concerne les systèmes carbonate de Ca en excès - bicarbonate - CO_2 on aurait une relation analogue, tant que la concentration des ions H^+ à l'équilibre est assez faible.

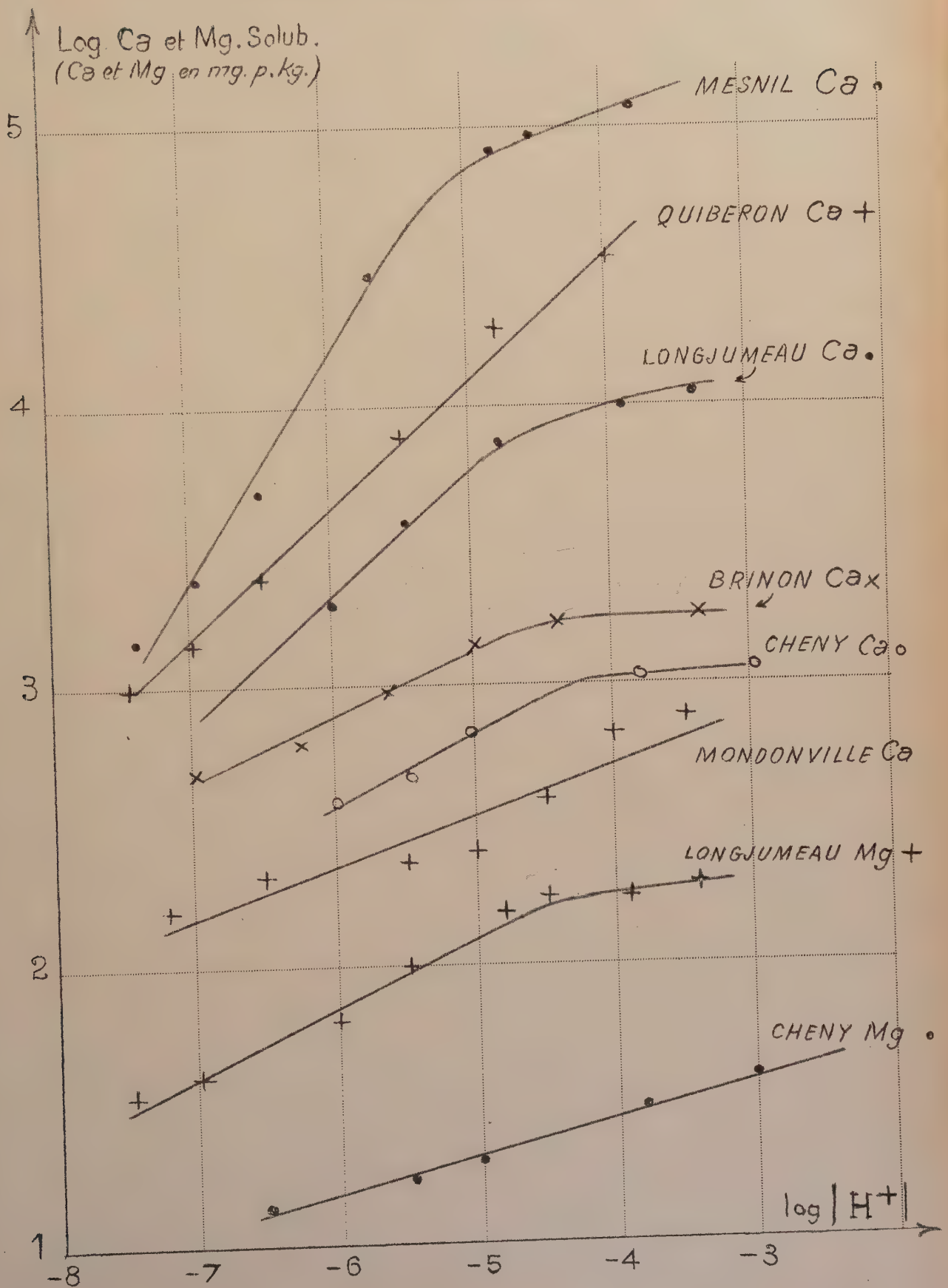
Dans ces 2 cas, les courbes obtenues en portant en abscisses les logarithmes des quantités solubilisées et en ordonnées les logarithmes des concentrations en ions H^+ seraient des droites.

Mais lorsqu'on expérimente sur des sols dont la fraction colloïdale est complexe et qui, en outre, contiennent plus ou moins de calcaire, il n'est pas possible de prévoir en quelle mesure une relation du type $M = k / H^m$ ou $\log M = \log k + m \log H$ est vérifiée. L'examen des courbes (L) montre qu'en ce qui concerne les sols une telle relation est rarement exacte.

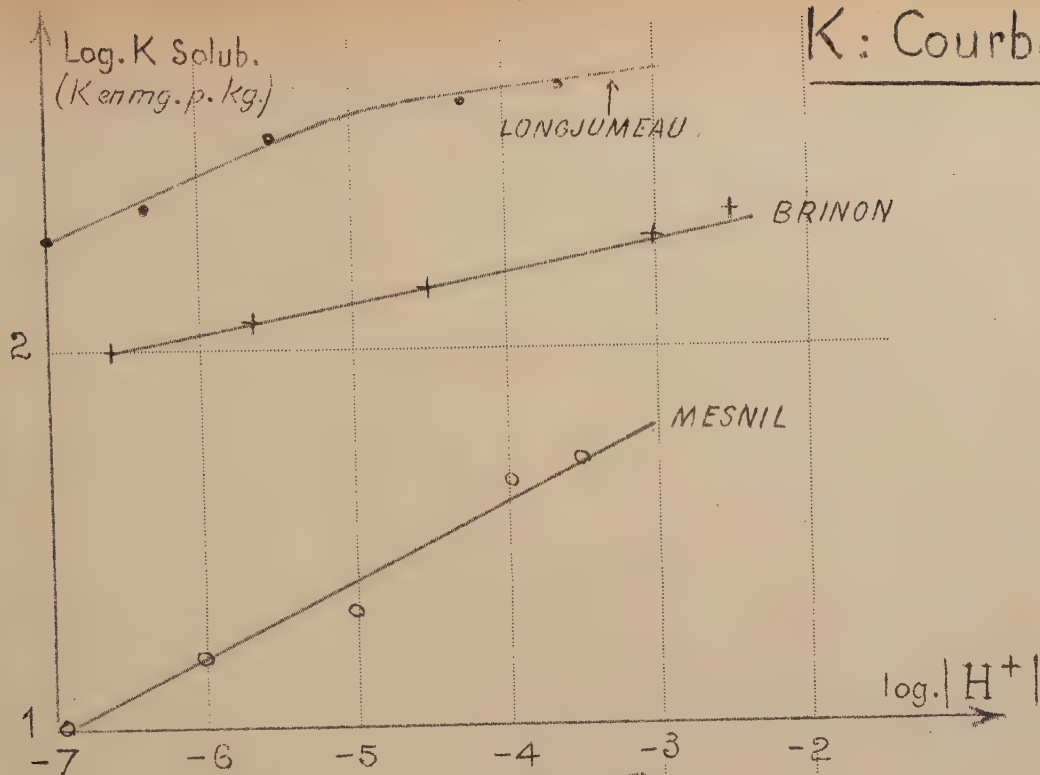
Ca et Mg : ex. de courbes L₁ (éch. calcaires)



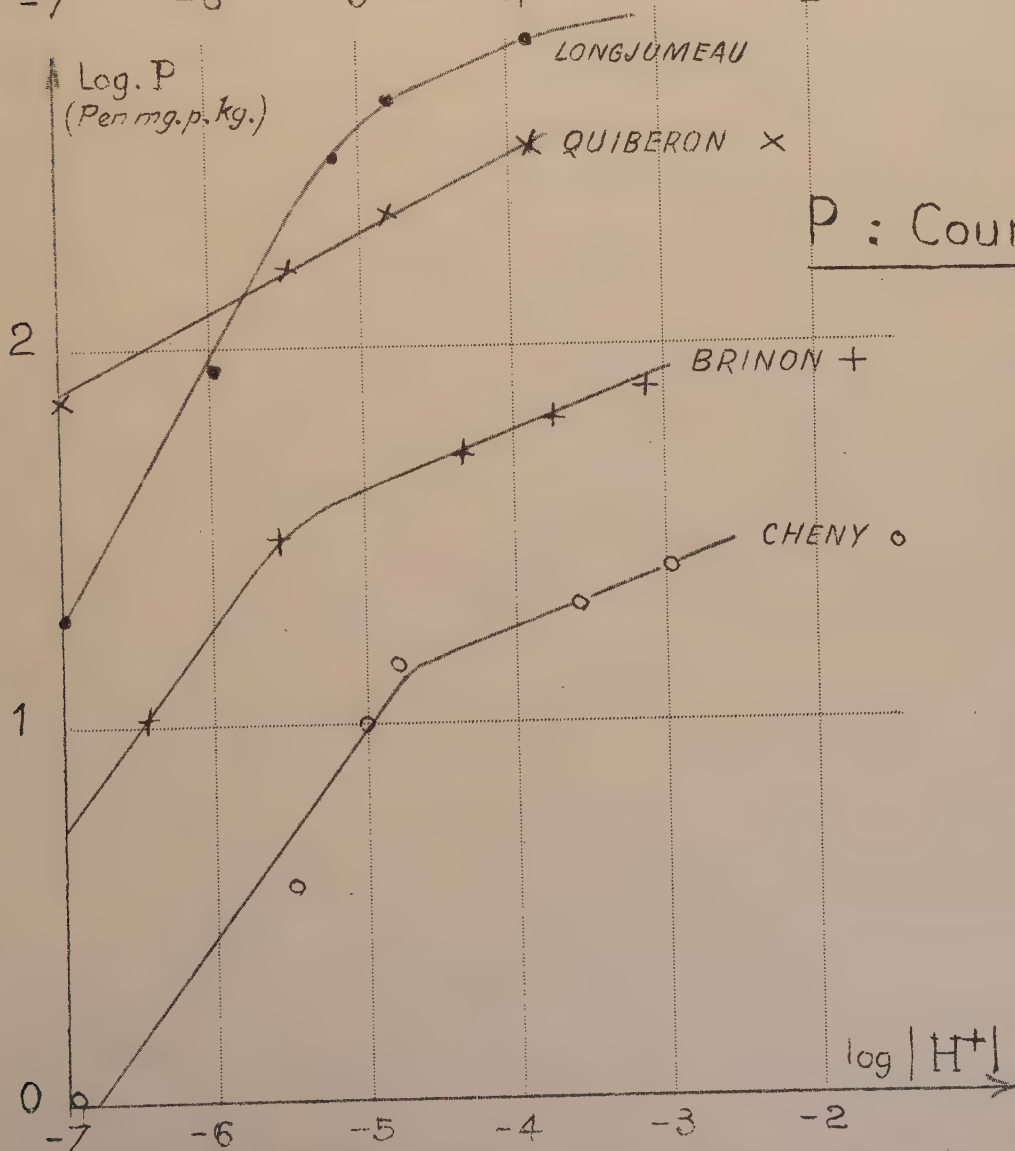
Ca et Mg. : Courbes L50



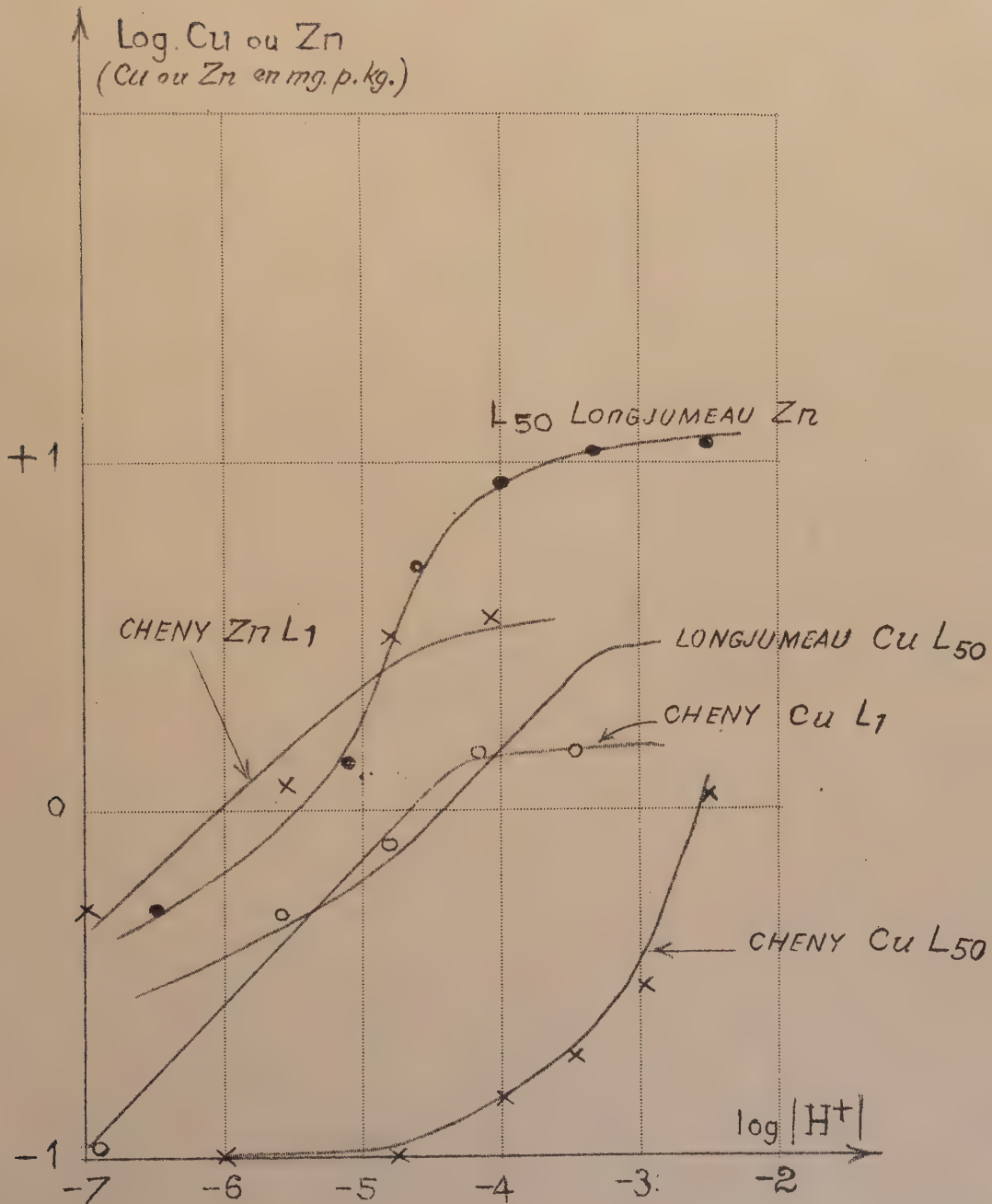
K : Courbes L₀



P : Courbes L



Cu et Zn : exemples de courbes L



On doit remarquer d'abord que, chaque fois que l'élément M est échangeable avec les ions alcalins introduits dans les réactifs ou avec les ions métalliques solubilisés, les courbes (L) ne représentent pas uniquement des solubilisations par les ions H^+ . Dans le cas du Ca, du Mg et du K le tracé linéaire ou non linéaire des courbes (L) n'est donc pas l'indice que la loi de Freundlich est ou n'est pas vérifiée en ce qui concerne les solubilisations des ions Ca, Mg, K du fait des seuls ions H^+ .

Lorsque les courbes (L) sont linéaires, tout se passe cependant comme si la solubilisation de l'élément M vérifiait la loi de Freundlich écrite pour l'échange M - H, c'est-à-dire comme si on avait $M = k / H^m$. La pente de la droite fournirait une mesure graphique de l'exposant m.

Quand les courbes (L) tournent leur concavité vers l'axe des abscisses, elles sont approximativement décomposables en 2 segments de droites AB et BC de pentes différentes m et m'; la pente m du segment AB correspondant aux abscisses les plus petites (pH élevés) est supérieure à la pente m' du segment BC. Cette décomposition ne constitue jusqu'alors qu'un artifice graphique; mais elle est compatible avec la grandeur des erreurs expérimentales affectant la position des points réels, images des résultats des extractions. On peut donc se demander si, par l'artifice précédent, on ne séparerait pas deux groupes de processus qui, dans le phénomène global de solubilisation, ne sont pas simplement juxtaposés, mais qui empièteraient l'un sur l'autre, l'importance de l'un d'eux étant une fonction régulièrement décroissante du pH alors que celle de l'autre en est une fonction croissante. pH_B , abscisse changée de signe du point B, limiterait 2 zones de pH, dans lesquelles les mécanismes de solubilisation sont différents, mais s'exprimeraient grossièrement par des lois du même type. Admettons qu'après un contact de 1 h, le système sol-solution soit parvenu à un équilibre.

Lorsque le pH des extraits est supérieur à pH_B , on aurait $\log M = \log k + m \log H$ ou $M = k / H^m$: les concentrations en ions H étant faibles, on peut admettre que cette relation exprime une loi identique par nature à celle de Freundlich : tout se passe comme si la solubilisation de M par les tampons et solutions acétiques résultait d'un échange $M - H$ suivant cette loi.

Lorsque le pH des extraits est inférieur à pH_B , on aurait encore $\log M = \log k' + m' \log H$ ($m' < m$) soit $M = k' / H^{m'}$, mais les concentrations en H^+ étant relativement grandes, cette équation ne représente pas une loi analogue à celle de Freundlich : comme la notation logarithmique modifie les valeurs relatives des erreurs, on constate que les points expérimentaux sont approximativement alignés, mais il ne semble pas qu'on doive attacher de signification à cette remarque.

Quoi qu'il en soit, le point B séparerait 2 zones de pH : lorsque le pH des extraits est supérieur à pH_B , les phénomènes de solubilisation suivraient une loi identique à celle de Freundlich; par contre, si le pH des extraits est inférieur à ce pH, le mécanisme de solubilisation serait globalement différent, l'écart entre les résultats expérimentaux et ceux qu'on pourrait prévoir en prolongeant la zone de validité de la loi $M = k / H^m$ augmentant régulièrement au fur et à mesure que le pH des extraits diminue.

Les quantités extractibles par des réactifs de pH décroissants sont évidemment limitées par le stock des quantités présentes dans l'échantillon : on pourrait donc penser que l'allure des courbes L présentant un palier relatif quand l'acidité des solutions extractives devient suffisante est fonction de cette limite. Cette conception se révèle inexacte, car les quantités solubilisées par le tampon le plus acide sont toujours bien inférieures aux réserves du sol; mais elle est légitime, si on considère le phénomène de solubilisation limité par la quantité

maximum solubilisable par des réactifs de nature donnée (composition qualitative et concentration). La décomposition des courbes L en 2 segments dont l'un BC a une pente relativement très faible équivaldrait à l'application brutale de la loi du minimum.

Les résultats de la solubilisation du P vérifient particulièrement bien la loi $P = k/H^m$, ce qui est en faveur de l'hypothèse déjà formulée suivant laquelle le P extrait proviendrait de groupements complexes PO_4HM_n (M = cation échangeable) se comportant comme un cation échangeable.

Les courbes de seconde espèce relatives au Cu et au Zn sont elles-mêmes décomposables en 2 arcs de courbes :

1°- un arc AB, correspondant aux extraits les moins acides tournant sa concavité vers les ordonnées positives, et dont, par suite, la pente m croît lorsque log H croît;

2°- un arc BC, approximativement linéaire et de pente m' relativement faible.

Comme dans le cas des courbes de 1ère espèce, on peut supposer que la décomposition précédente est plus qu'un simple artifice graphique et qu'il permet de séparer 2 groupes de mécanimes de solubilisation qui se superposent au voisinage du point B, mais on peut admettre que l'artifice auquel on vient de recourir équivaut seulement à une application brutale de la loi dite du minimum, l'ordonnée du palier relatif BC mesurant le maximum de Cu et de Zn solubilisables par un tampon acétique de composition et de concentration données.

Quoi qu'il en soit, pour les échantillons donnant lieu à des courbes de 2è espèce, une loi du type $M = k/H^m$ ne serait pas vérifiée, même si $/H/$ est suffisamment petit.

L'allure sigmoïde des courbes de 2^e espèce est à rapprocher de celles obtenues par SCHWARZENBACH (1949) (149) relatives à la stabilité des complexes organiques du Cu et du Zn. SCHWARZENBACH a dosé le Zn présent à l'état de Zn^{++} dans des solutions de pH variés contenant des agents chélateurs et dans lesquelles on avait introduit un sel de Zn; puis il a tracé les courbes de dissociation des complexes en portant en abscisses les pH et en ordonnées les cologarithmes des concentrations en Zn^{++} . L'auteur a obtenu des courbes dont la concavité est tournée vers les ordonnées négatives. Si on utilise le système de coordonnées $\log H - \log M$, on obtient des courbes dont la concavité est tournée vers les ordonnées positives et qui, par suite, rappellent l'arc AB des courbes de 2^e espèce.

Les courbes L de solubilisation du Cu et du Zn sont donc voisines de courbes de dissociation des complexes.

On constate que les courbes relatives aux sols se rapprochent d'autant plus de courbes de dissociation de complexes que les réactifs d'extraction sont plus dilués en ions Na, donc en ions acétiques. Toutes les courbes L_1 sont, rappelons-le, de 1^{ère} espèce, alors que la plupart des courbes L_0 sont de 2^e espèce. Or, si les solutions extractives sont pauvres en anions acétiques, capables de complexer Cu et Zn, la solubilisation de ces éléments résulte surtout de l'action des ions H^+ , alors que la solubilisation du Cu et du Zn par les tampons concentrés est le fait d'un phénomène de partage entre les chélateurs du sol et les chélateurs acétiques des extraits. Ainsi peuvent s'expliquer les différences constatées entre les tracés des courbes L_1 et L_0 . Les échantillons qui donnent lieu à des courbes L_{50} et L_0 les plus typiquement sigmoïdes sont les plus argileux. Or c'est précisément dans les sols argileux que la plus grande partie du Cu et du Zn se trouvent à l'état rétrogradé et on sait quelle parenté structurale existe

entre les combinaisons de rétrogradation dans les argiles et les complexes dans lesquels ces éléments sont hexacoordinés.

Toutes ces constatations montrent qu'il est légitime d'envisager la mobilisation du Cu et du Zn par les ions H^+ comme le résultat d'une dissociation de complexes.

Les courbes relatives aux modèles naturels et synthétiques d'échangeurs d'ions présentent les 2 tracés typiques des courbes L relatives aux échantillons de sol : les courbes L_1 sont de 1ère espèce à l'exception des courbes concernant l'amberlite; les courbes L_{50} relatives aux aluminosilicates sont de 1ère espèce à l'exception de L_{50} Decalso; pour la résine carboxylique, les courbes L_{50} sont de 2è espèce : les combinaisons du cuivre et du zinc avec les échangeurs carboxyliques ou avec une permutite de rapport $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ très élevé se comportent donc comme des complexes assez stables.

Les particularités des courbes L : la valeur de pH_B , la pente m du segment AB dans le cas des courbes de 1ère espèce dépendent de l'échantillon de sol, de l'élément M et de la concentration du réactif d'extraction.

Pour un élément donné, pH_B est fonction de l'échantillon de sol, mais aucune variation systématique de pH_B en fonction de la nature de l'échantillon ne peut être constatée. Pour un échantillon donné, pH_B est différent suivant l'élément étudié : Ainsi, en ce qui concerne l'échantillon légèrement calcaire Longjumeau, pH_B , mesuré sur les courbes L_{50} , est respectivement égal à 4,5 pour Ca, à 5 pour Mg, à 5,4 pour P, à 4,4 pour Zn et à 3,4 pour Cu; en ce qui concerne l'échantillon Cheny, ces valeurs sont respectivement égales à 3,8 pour Ca, à 3 pour Mg, à 4,7 pour P; elles sont inférieures ou égales à 3 pour Zn, inférieures ou égales à 2,5 pour Cu.

Pour un échantillon et un élément donnés, pH_B paraît être d'autant plus faible que le réactif d'extraction est moins concentré : ainsi : $(pH_B)_{Zn \text{ Cheny}} = 4,6$ dans le cas des courbes L_1 , $(pH_B)_{Zn \text{ Cheny}} \leq 3$ dans le cas des courbes L_{50} .

La pente m des courbes L est à la fois fonction de l'échantillon de sol, de l'élément M et de la concentration du réactif d'extraction : en ce qui concerne le Ca et le Mg, m est d'autant plus faible que l'échantillon est plus acide. Ainsi : dans le cas des courbes $(C_{50})_{Ca}$, on a :

$0,45 \leq m \leq 0,8$ pour les échantillons calcaires

$m \neq 0,3$ pour l'échantillon Brinon, non calcaire

$m \leq 0,2$ pour les échantillons argileux et acides; pour le K (courbes C_0), on peut faire une remarque identique : alors que $m = 0,1$ pour l'échantillon Brinon, m est respectivement voisin de 0,15 et de 0,2 pour les échantillons calcaires Longjumeau et Mesnil.

En ce qui concerne P, Cu et Zn, il n'y a semblait-il aucune relation entre les valeurs de m et l'état de saturation du sol, bien qu'il existe entre les différentes valeurs de très grands écarts individuels : ainsi, pour le P par exemple,

$m = 0,15$ dans le cas de l'échantillon Cheny, argileux et acide

$m = 0,3$ dans celui de l'échantillon calcaire Quiberon (40 p.100 de CO_3Ca)

$m = 0,5$ dans celui de l'échantillon Danemark (à 15 p.100 de CO_3Ca).

Remarquons que, pour les échantillons calcaires, les valeurs de m_{Ca} sont voisines de celles prévues par les expériences de SCHLOESING et les considérations théoriques développées dans un des paragraphes précédents (paragraphe A du chapitre IV) ($m_{théorique} = 0,6$).

De la relation $M = k \cdot \frac{d}{H}^m$, on déduit en différentiant les 2 membres $\frac{dM}{M} = m \cdot \frac{d \frac{d}{H}}{\frac{d}{H}}$: pour une variation $\frac{d \frac{d}{H}}{\frac{d}{H}}$ donnée, la variation relative $\frac{dM}{M}$ est proportionnelle à m : les résultats concernant Ca, Mg et K sont donc conformes aux connaissances relatives aux échanges de cations adsorbés : la facilité avec laquelle Ca, Mg et K adsorbés sont déplacés par échanges de cations est d'autant plus grande que la saturation des colloïdes est plus élevée. Dans le cas particulier du potassium, élément qui migre entre les feuillets des argiles, on sait que la présence de Ca échangeable facilite les mouvements de sorption et de désorption (CHAMINADE) (28), or, alors que m_K est égal à 0,1 pour l'échantillon Brinon, non calcaire, m_K est voisin de 0,2 en ce qui concerne l'échantillon le plus calcaire.

Les éléments P, Cu et Zn se distinguent donc d'une manière assez nette des éléments Ca, Mg et K. et cette constatation, rapprochée des précédentes faites sur ces éléments, montre combien le comportement des éléments du sol vis-à-vis des ions H^+ peut être différent.

D) Etude des courbes de solubilisation tracées dans le système de coordonnées $(\frac{d}{H}, M)$ (Courbes D).

Description des courbes : Les courbes obtenues en portant en abscisses les concentrations $\frac{d}{H}$ des ions H^+ des extraits et en ordonnées M , quantités de l'élément M solubilisées, exprimées en mg par kg de terre ou en mg pour 10 l. d'extrait, seront désignées par D_1 , D_{50} et D_0 suivant que l'extraction a été effectuée par des tampons N, des tampons N ou par des solutions d'acide acétique.

50

Les courbes D_1 relatives au Ca et au Mg des échantillons non calcaires, les courbes D_1 et D_{50} relatives au K sont des parallèles à l'axe des abscisses, puisque les quantités extraites sont indépendantes du pH des extraits.

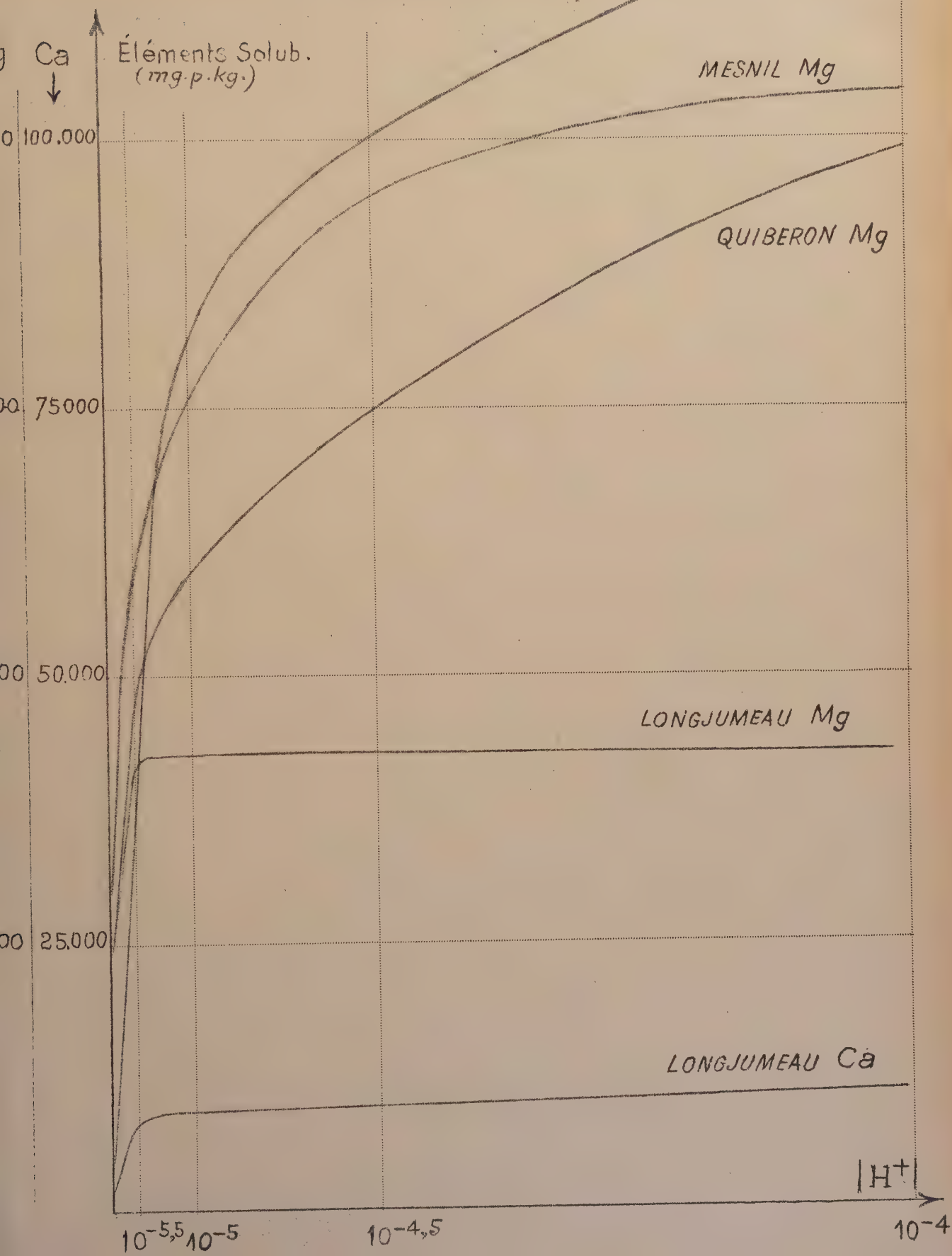
Les autres courbes (D) représentant les différents résultats concernant Ca, Mg, K et P tournent leur concavité vers les abscisses positives : leur pente est donc régulièrement décroissante quand $/H^+ /$ croît de 10^{-7} (pH 7) à 10^{-3} (pH 3). Dès que $/H /$ dépasse 10^{-5} ou $10^{-4,5}$, la pente des courbes est relativement très faible comparée à la pente au point d'abscisse voisine de 10^{-7} ; aussi peut-on admettre qu'on a atteint une sorte de palier.

En ce qui concerne le Cu et le Zn, les courbes D_1 sont tout à fait identiques aux courbes précédentes. Si les courbes D_{50} et D_0 correspondant aux échantillons calcaires Quiberon et Longjumeau présentent le même tracé régulier que les courbes de solubilisation des autres éléments, certaines courbes D_{50} et D_0 notamment $(D_{50})_{Zn}$ relative à l'échantillon Mondonville, $(D_{50})_{Cu}$ relatives aux échantillons Quimper, Miramont et Mondonville présentent un point d'inflexion à pente maxima : Quand H croît, la pente commence par croître, puis décroît comme dans le cas des courbes du 1er type : l'abscisse du point d'inflexion est différente suivant les échantillons de sols. En ce qui concerne l'échantillon Cheny, cette abscisse est vraisemblablement supérieure à $10^{-2,5}$ concentration en $/H^+ /$ de l'extrait le plus acide ; c'est pourquoi la courbe D_{50} correspondante tourne sans cesse sa concavité vers les ordonnées positives.

Enfin certaines courbes, notamment $(D_{50})_{Cu}$ et $(D_{50})_{Zn}$ échantillon Miramont présentent un palier pour des concentrations en ions H^+ moyennes (voisines de 10^{-4}).

DISCUSSION : Sauf en ce qui concerne certaines courbes relatives au Cu et au Zn, la pente des courbes L diminue régulièrement quand $/H^+ /$ croît. Or la pente des courbes (D) mesure l'effet différentiel dM sur les quantités extraites d'une très faible acidification dH à partir de la concentration en ions H^+ égale à H_0 : l'efficacité de la variation $/H_0^+ /$, $/H_0^+ / + d/H^+ /$ est donc d'autant plus faible

Ca et Mg : Courbes D₁ (éch. calcaires)

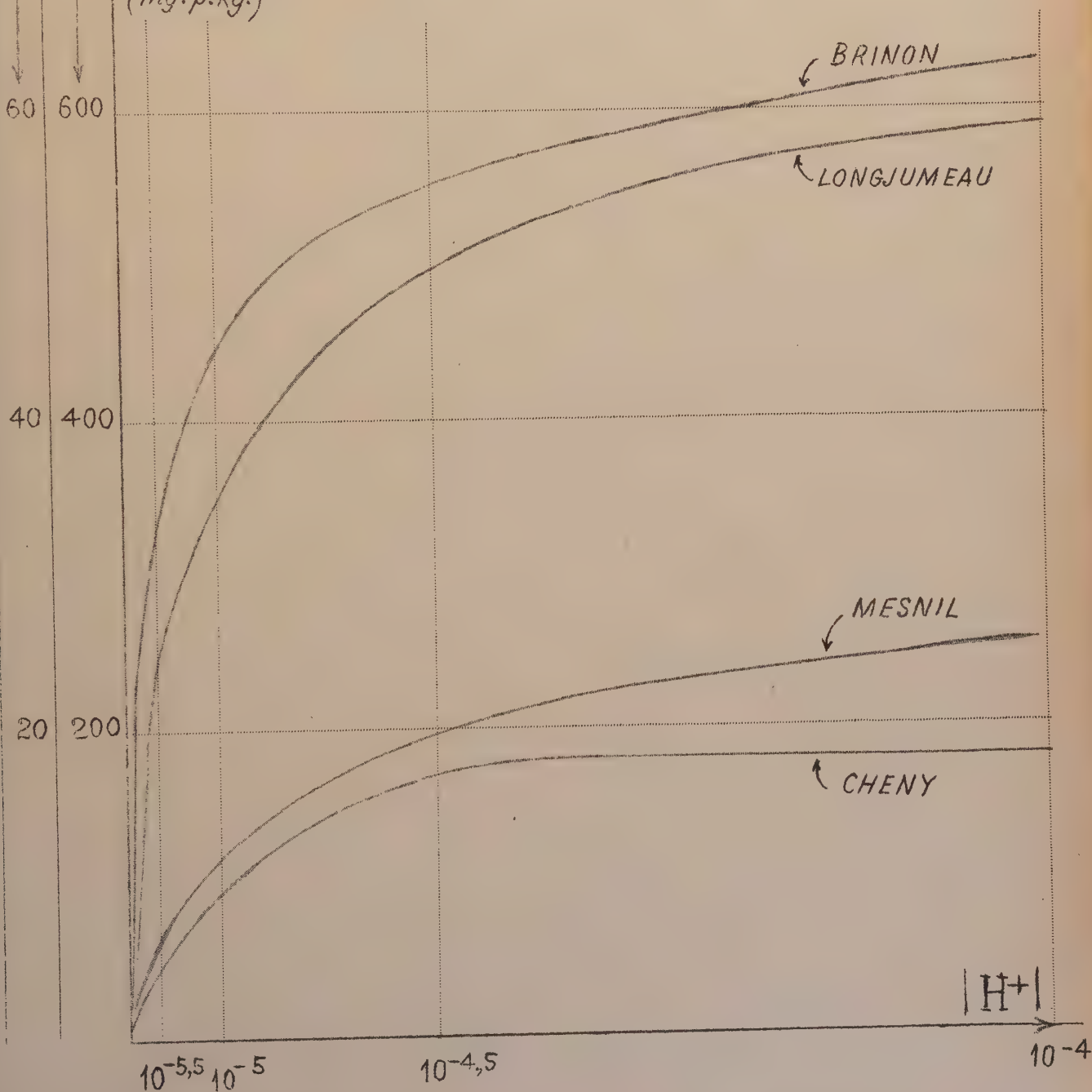


P : Exemples de courbes D

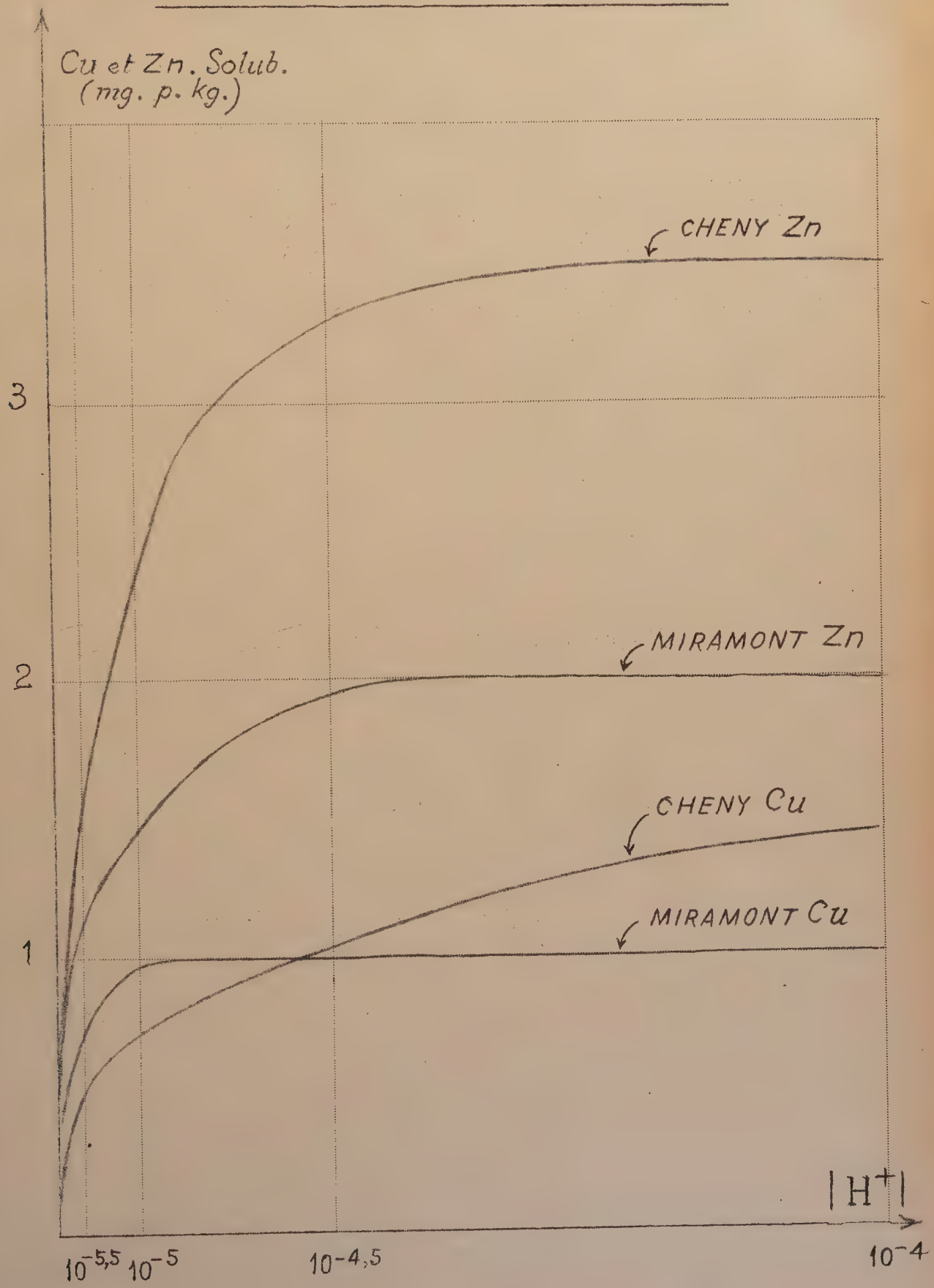
Échelle pour BRINON et CHENY

Échelle pour LONGJUMEAU et MESNIL

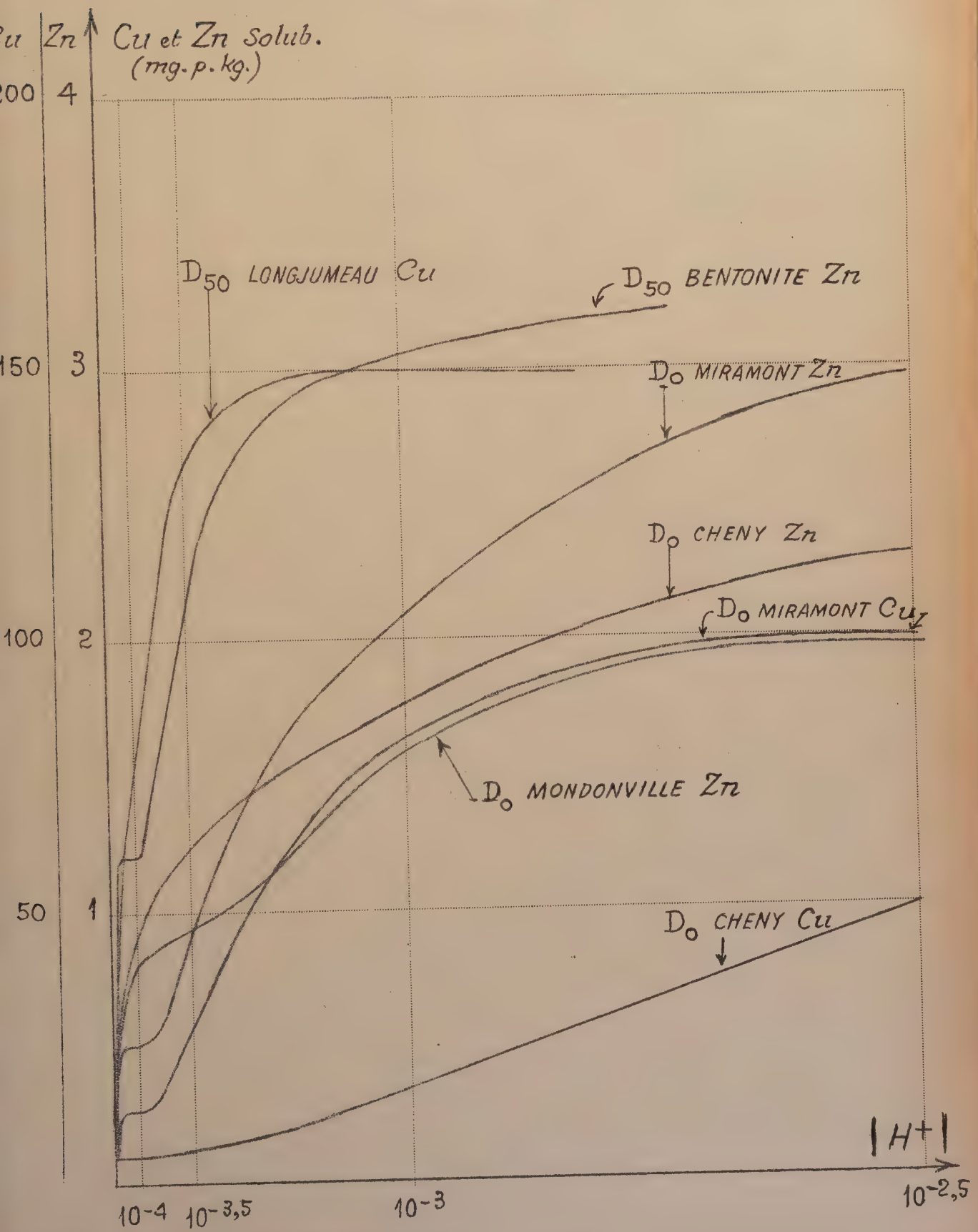
P. Solub.
(mg.p.kg.)



Cu et Zn : exemples de courbes D_1



Cu et Zn : exemples de courbes D_0 et D_{50}



que H_0 est plus grande. La pente des courbes D au point d'abscisse H_p , concentration en ions H qui correspond au pH propre du sol est, pour un élément donné, très variable suivant l'échantillon. D'après la remarque précédente, cette pente est en général d'autant plus faible que H_p est plus grand, c'est-à-dire que le sol est plus désaturé : la mobilité d'un cation M ($M = Ca, K, Mg$, ion phosphocalcique hypothétique) serait donc d'autant plus petite que le sol est plus désaturé.

Le comportement du Cu et du Zn paraît être nettement différent de celui des autres cations. En effet, si la mobilisation d'un élément par les ions H^+ résulte de mécanismes réductibles, en première approximation tout au moins, à des échanges de cations, les courbes D devraient tourner régulièrement leur concavité vers les abscisses positives : il est, en effet, bien connu que les variations des quantités fixées, et par suite des quantités solubilisées par échange, sont moins que proportionnellées aux variations des quantités restant en solution : l'existence de courbes (D) à point d'inflexion est donc incompatible avec les lois des échanges de cations.

Toutes les courbes (D) présentent un palier dès que $/H^+ /$ est assez élevée : ce palier est beaucoup mieux marqué que ceux des courbes C et L correspondantes : il paraît donc légitime d'admettre que la presque totalité de l'élément M solubilisable par les solutions acétiques est extraite dès que la concentration en ions H^+ des extraits devient supérieure à 10^{-5} ou $10^{-4,5}$ dans le cas des tampons N, à 10^{-3} dans le cas des tampons $\frac{N}{50}$ ou des solutions d'acide acétique. Cette constatation légitime à postériori l'hypothèse faite précédemment pour calculer M_t , quantité totale de l'élément M capable de participer à des échanges avec les ions H^+ (cf chapitre IV, paragraphe 2).

Certaines des courbes D relatives au Cu et au Zn ont un palier intermédiaire pour des $/H^+ /$ moyennes : on peut admettre que ce palier correspond à l'extraction totale du Cu et du Zn inclus dans des combinaisons particulièrement fragiles : combinaisons d'adsorption pure et simple par exemple, ou bien combinaisons de sorption dans des argiles dont le réseau cristallin a été cassé lors du prélèvement ou du tamisage de l'échantillon.

Les courbes D relatives au Cu et au Zn des modèles présentent les allures des différentes courbes tracées pour les échantillons de sols. Il est intéressant de noter que les courbes D_{50} relatives à l'échantillon de bentonite présentent des paliers pour $/H^+ /$ voisin de 10^{-4} . Or, la bentonite est, parmi les échangeurs utilisés, celui dont la structure est la moins stable, et ceci paraît en faveur de la conception précédente.

Tableau 7 -

Cinétique des extractions (quantités solub. en mg p kg)

échantillons et éléments	durée des extractions	tampons N		tampons $\frac{N}{50}$	
		pH = 7	pH = 4,8	pH = 7	pH = 4,8
Longjumeau Ca	1/2 mn.	2000	3500	600	3000
	3 mn.	2300	-	700	5000
	5 mn.	2500	-	700	-
	15 mn.	2800	7500	700	7500
	1 h.	3000	10000	800	8000
	2 h.	3000	12000	800	8000
Mg	1/2 mn.	120	220	25	140
	3 mn.	130	-	30	140
	5 mn.	-	-	40	-
	15 mn.	140	240	40	150
	1 h.	140	240	40	155
	2 h.	145	260	-	155
K	1/2 mn.	500	540	370	400
	3 mn.	540	-	450	500
	5 mn.	-	-	460	-
	15 mn.	550	560	480	500
	1 h.	560	600	520	500
	2 h.	540	600	540	550
P	1/2 mn.		170		150
	3 mn.		220		190
	5 mn.		260		220
	15 mn.		300		300
	1 h.		430		430
	2 h.		430		430

échantillons et éléments	durée des extractions	tampons N		tampons $\frac{N}{50}$	
		pH = 7	pH = 4,8	pH = 7	pH = 4,8
Brinon Ca	1/2 mn.	1500	1600	350	600
	3 mn.	2200	2300	500	850
	5 mn.	2300	2600	-	-
	15 mn.	2300	2600	500	1100
	1 h.	2400	2600	500	1400
	2 h.	2400	2600	-	1400
Mg	1/2 mn.	50	50	10	16
	3 mn.	55	60	15	30
	5 mn.	60	-	17	-
	15 mn.	60	60	18	38
	1 h.	65	65	20	40
	2 h.	65	65	20	-
K	1/2 mn.	200	200	150	150
	3 mn.	200	-	140	170
	1 h.	190	200	150	170
P	1/2 mn.		25		10
	3 mn.		35		20
	5 mn.		40		25
	15 mn.		50		30
	1 h.		50		50
	2 h.		-		-
Palaiseau	1/2 mn.	1500	2200		1000
	3 mn.	1600	2300		1250
	5 mn.	1600	-		-
	15 mn.	1600	2500		1500
	1 h.	1800	2500		1800
	2 h.	1800	-		1800

échantillons et éléments	durée des extractions	tampons N		tampons $\frac{N}{50}$	
		pH = 7	pH = 4,8	pH = 7	pH = 4,8
Mg	1/2 mn.	100	110		
	3 mn.	-	120		
	5 mn.	110	120		
	15 mn.	120	130		
	1 h.	130	130		
	2 h.	130	140		
K	1/2 mn.	300	300		100
	3 mn.	320	320		190
	1 h.	330	340		200
P	1/2 mn.		25		15
	3 mn.		45		25
	5 mn.		-		-
	15 mn.		70		50
	1 h.		90		80
	2 h.		90		90
Mondonville Ca	1/2 mn.	600	800	150	170
	3 mn.	900	1000	170	225
	5 mn.	1100	1150	-	-
	15 mn.	1200	1250	200	300
	1 h.	1400	1500	250	350
	2 h.	1400	1500	300	350
Mg	1/2 mn.	40	50	10	10
	3 mn.	50	60	15	15
	5 mn.	60	-	-	-
	15 mn.	70	75	20	20
	1 h.	85	90	20	25
	2 h.	90	90	-	25
P	1/2 mn.		2		1
	5 mn.		2,5		-
	15 mn.		3		2
	1 h.		5		4,5
	2 h.		5		5

Tableau 8 -

Cinétique des extraction (quantités solub. en mg p. kg.)

durée des extractions	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
Longjumeau (extr.N)	<u>pH = 5,4</u>		<u>pH = 4,8</u>		<u>pH = 4</u>	
1/2 mn.	1,2	4,5	1,7	6	2	7
5 mn.	0,6	3,5	3	11,5	3,5	15,5
15 mn.	1	5	3,5	12	4	17
1 h.	1	6	3,5	13	4	17
Longjumeau (extr.N) 50	<u>pH = 5,9</u>		<u>pH = 4,7</u>		<u>pH = 4</u>	
1/2 mn.	0,3	0,5	0,4	2	0,7	3,5
5 mn.	-	-	0,4	3	1	7
15 mn.	-	-	0,6	4,5	1,3	8
1 h.	0,4	0,5	1	6	1,6	9
2 h.			1	6	1,6	9,5
Mondonville (extr. N)	<u>pH = 5,3</u>		<u>pH = 4,8</u>		<u>pH = 4</u>	
1/2 mn.	0,25	1	0,4	1	0,7	1,4
5 mn.					0,8	1,6
15 mn.			0,4	1,3	-	-
1 h.	0,3	1	0,5	1,6	1	2
Mondonville (extr.N) 50	<u>pH = 5,3</u>				<u>pH = 4</u>	
1/2 mn.	tr.	0,5			0,15	0,8
5 mn.	0,1	0,7			0,4	1,2
15 mn.	-				0,5	1,4
1 h.	0,2	0,8			0,7	1,6
2 h.	-				0,8	1,7
Quimper (extr. N)	<u>pH = 5,3</u>		<u>pH = 4,8</u>		<u>pH = 4</u>	
1/2 mn.	0,2	1,1	0,3	3,5	1	4,5
5 mn.	0,25	3	0,5	4,5	1	6
15 mn.	0,35	2,4	0,8	5	1,5	8
1 h.	0,5	2,5	1,3	5,5	2	8,5
2 h.	0,5	2,5	1,3	5,5	2	9
Quimper (extr.N) 50	<u>pH = 5,2</u>		<u>pH = 4,65</u>		<u>pH = 3,9</u>	
1/2 mn.	tr.	0,8	tr.	1	tr.	1
5 mn.	tr.	0,7	tr.	1	tr.	2
15 mn.	0,2	0,9	-	-	-	-
1 h.	0,2	1	0,3	2	0,8	3
2 h.	-	0,9	0,3	2,2	0,7	3

CHAPITRE V

ETUDE DE LA CINETIQUE DES EXTRACTIONS

Pour étudier la solubilisation des éléments Ca, Mg, K, P, Cu et Zn par les tampons acétiques de pH variés, j'avais adopté une durée de contact entre le sol et les solutions uniformément égale à une heure. Je m'étais contenté de vérifier préalablement qu'une agitation de plus longue durée ne modifiait pas d'une manière importante les concentrations des extraits. Je me propose maintenant d'étudier plus en détail la cinétique de l'extraction de ces éléments.

Le mode opératoire que j'ai suivi est le suivant : des prises d'essais de 10 ou 20 g d'échantillons sont agitées pendant des temps variés : $\frac{1}{2}$ minute, 3 minutes, 5 minutes, 15 minutes, 1 heure et 2 heures avec des portions de 100 ou 200 cm³ de tampons acétiques. Une fois l'agitation terminée, on laisse décantier 1 minute, puis on filtre sur papier. Les éléments Ca, Mg, K, P, Cu et Zn sont dosés sur des parties aliquotes de chacun des extraits. Les résultats sont consignés dans les tableaux N° 7 et 8.

Un examen assez rapide des résultats numériques permet de faire les constatations suivantes :

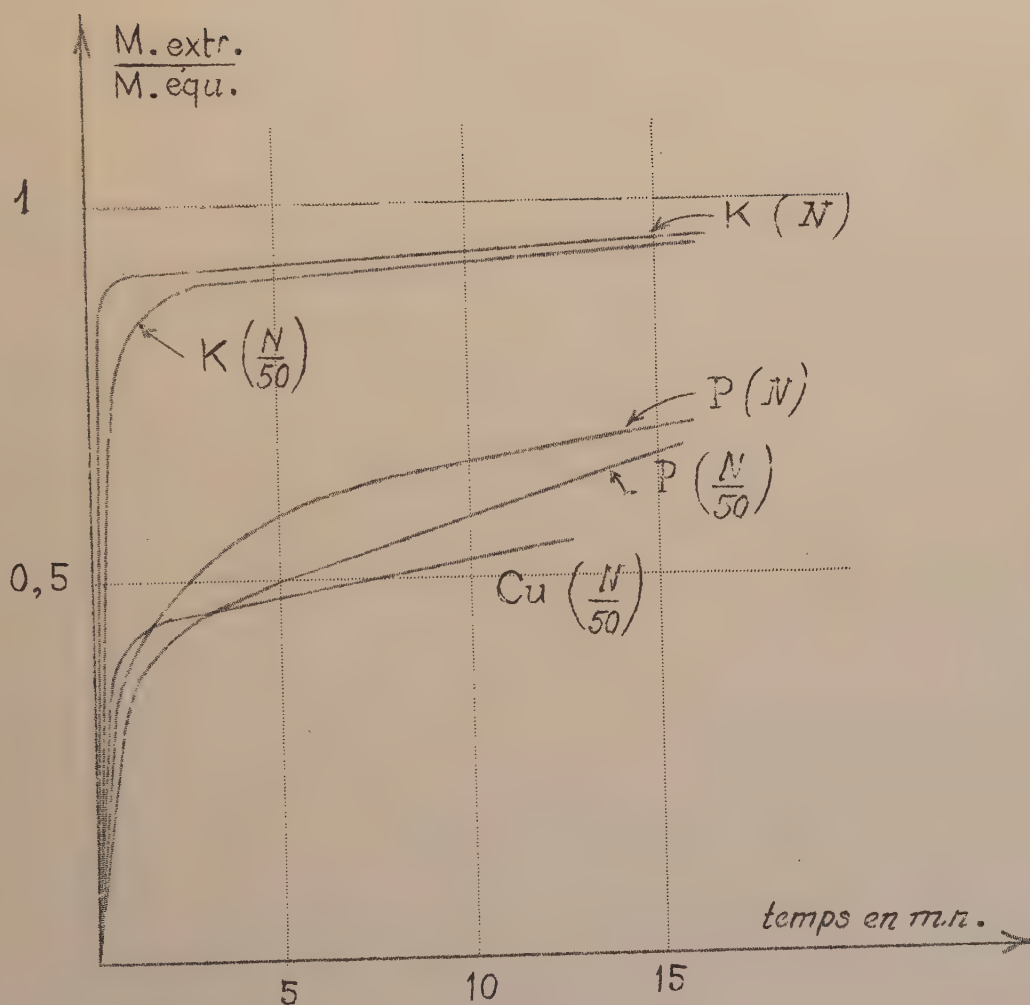
une agitation d'assez brève durée suffit dans tous les cas à extraire la plus grande partie des éléments solubilisables après un contact de 1 heure ou de 2 heures : en 1 minute de contact actif, on solubilise une fraction très importante du K, du Ca et du Mg extractibles à la suite d'un contact prolongé, une fraction plus petite, mais souvent supérieure au quart, du P, du Cu et du Zn. En 15 minutes, on solubilise plus des $\frac{3}{4}$ et parfois la presque totalité du Ca, du Mg, du K, plus de la moitié du P, du Cu et du Zn. En 2 heures, on n'extraît pas de plus grandes quantités qu'en une heure.

Les courbes obtenues en portant en abscisses les durées de contact et en ordonnées les quantités extraites exprimées en mg par kg de terre confirment l'existence d'un palier très net, atteint le plus souvent dès que le contact dépasse 15 minutes. Dans la suite, je prendrai comme unité sur l'axe des ordonnées la quantité solubilisée au palier; les courbes obtenues seront désignées par courbes K.

On constate que les courbes obtenues pour les différents éléments d'un même échantillon se coupent parfois : il ne suffit donc pas de comparer les ordonnées des points des courbes K de même abscisse t suffisamment petite pour pouvoir placer les courbes les unes par rapport aux autres. Cependant, si on choisit t assez petit, cette comparaison permet de se faire une idée approximative de la rapidité plus ou moins grande avec laquelle un élément est solubilisé. J'ai pris $t = \frac{1}{2}$ minute et convenu de désigner par R l'ordonnée correspondante des courbes (K) : R mesure donc le rapport entre les quantités très rapidement solubilisées et les quantités solubilisées après 1 contact suffisamment prolongé (1 heure par exemple) pour qu'on puisse considérer l'équilibre comme atteint.

On constate alors que les valeurs de R relatives à K sont supérieures à celles relatives au Ca et au Mg,

Cinétique des extractions
(éch. LONGJUMEAU)
(tampons $\frac{N}{50}$ et N , $pH=4,8$)



que ces valeurs sont elles-mêmes supérieures à celles relatives aux éléments P, Cu et Zn : les éléments étudiés se classeraient donc d'après la vitesse avec laquelle ils sont extraits dans l'ordre K, Ca, Mg, Cu, Zn, P. Mais, pour un élément donné, R varie en fonction de la concentration du réactif d'extraction et du pH des extraits.

Influence de la concentration du réactif d'extraction : En ce qui concerne Ca, Mg et K, on constate :

1°- que, dans le cas d'extractions par des réactifs neutres ou peu acides, R_{Ca} , R_{Mg} , R_K ne paraissent pas dépendre d'une manière systématique de la concentration des réactifs en ions alcalins;

2°- que, dans celui d'extractions par des réactifs acides, ces rapports dépendent de la concentration des solutions en acétate alcalin (sauf R_{Ca} dans le cas de l'échantillon légèrement calcaire Longjumeau) : R est en général plus petit quand le réactif d'extraction est dilué que lorsqu'il est concentré.

En ce qui concerne P, Cu et Zn, R est d'autant plus petit que la concentration des réactifs d'extraction est plus faible.

Influence du pH des extraits : R_{Ca} , R_{Mg} et R_K ne dépendent pas, semble-t-il, du pH des extraits, sauf dans le cas du Ca de l'échantillon Longjumeau à 2 p.100 de CO_3Ca (R_{Ca} est alors plus grand quand le réactif est neutre que lorsqu'il est acide). R_{Cu} et R_{Zn} sont plus petits quand on utilise des réactifs d'extraction acides que lorsqu'on utilise des réactifs neutres ou peu acides.

On constate enfin qu'il existe des différences entre les valeurs de R relatives à un élément donné et à un réactif de nature donnée suivant l'échantillon de sol, mais que les différences sont assez faibles : ainsi en ce qui concerne le Ca extrait à pH = 4,8, $R = 0,6$ pour l'échantillon

Brinon, peu acide et pauvre en colloïdes; $R = 0,5$ pour l'échantillon Mondonville, acide et argileux, $R = 0.9$ pour l'échantillon Palaiseau, neutre, mais non calcaire.

DISCUSSION : La détermination des valeurs de R fournit un certain nombre de renseignements sur l'intensité avec laquelle les éléments du sol sont solubilisables après un contact de très brève durée entre le sol et les solutions, mais elle n'est pas suffisante, du moins à priori, pour une étude cinétique comparée de l'extraction des divers éléments.

Il est évidemment très difficile, dans le cas particulier des sols, de définir et surtout de calculer une vitesse de solubilisation. En effet :

1°- le système étudié est extrêmement hétérogène, car il comprend 2 phases : 1 phase liquide et une phase solide elle-même profondément hétérogène;

2°- pour un échantillon déterminé, les phénomènes de solubilisation portent sur de nombreux composés, souvent chimiquement mal définis : la nature et vraisemblablement l'ordre des réactions doivent par suite être variés;

3°- les réactions sont réversibles : aux réactions de solubilisation, dont les constantes de vitesse seront désignées par k_1 , sont superposées des réactions d'absorption (précipitation, adsorption physique et chimique) dont les constantes seront désignées par k_2 .

Le raisonnement que je suivrai en vue de proposer une loi cinétique de solubilisation est classique, puisqu'il semble être à l'origine de nombreuses équations d'adsorption, de celle de LANGMUIR (90, 160) en particulier. Mais de telles théories ont été proposées pour rendre compte de l'adsorption des gaz par les solides et, par suite, ne sauraient constituer que des modèles.

Considérons une micelle argileuse de surface S en contact avec une solution contenant n ions M^+ par litre. A l'instant t de la désorption, une fraction a de S est recouverte d'ions adsorbés, la fraction $1 - a$ restant libre d'ions M^+ . n étant le nombre d'ions solubilisés à l'instant t, la vitesse globale de réaction est $\frac{dn}{dt}$: elle comprend 2 composantes algébriques : une vitesse de désorption réelle proportionnelle à a : $k_1 a$, une vitesse de fixation réelle, proportionnelle à $1 - a$: $k_2 (1 - a)$; on a donc :

$$\frac{dn}{dt} = k_1 a - k_2 (1 - a) \quad (\text{equ.1})$$

si n_i est le nombre d'ions M^+ adsorbés au temps origine par la prise d'essai d'argile en contact avec 1 l de solution,

$$a = \frac{n_i - n}{n_i} \quad \text{l'équation 1 devient :}$$

$$\frac{dn}{dt} = k_1 \left(1 - \frac{n}{n_i}\right) - k_2 \frac{n}{n_i} \quad \text{ou}$$

$$\frac{dn}{dt} = - (k_1 + k_2) \frac{n}{n_i} + k_1 \quad (\text{équ. 2})$$

Par suite, en intégrant entre les temps 0 et t, il vient :

$$- \frac{n_i}{k_1 + k_2} \lg / 1 - \frac{k_1 + k_2}{n_i k_1} n / = t \quad \text{d'où}$$

$$n = \frac{n_i k_1}{k_1 + k_2} \left[1 - e^{-\frac{(k_1 + k_2)t}{n_i}} \right] \quad \text{où}$$

$$n = n_{\text{équil.}} \left(1 - e^{-\frac{k_1 t}{n_{\text{eq}}}} \right) \quad (\text{equ. 3}).$$

$$\text{on a : } \frac{d}{dt} \left(\frac{n}{n_{\text{eq}}} \right)_{t=0} = \frac{k_1}{n_{\text{eq}}}$$

si on convient de prendre $n_{\text{eq}} = 1$, $\frac{d}{dt} \left(\frac{n}{n_{\text{eq}}} \right)_{t=0} = k_1$

La pente à l'origine des courbes (K) obtenues en prenant sur l'axe des ordonnées une unité égale à n_{eq} est, par suite, mesurée par k_1 . Si on confond la valeur de R, valeur de $\frac{n}{n_{eq}}$ pour un temps de contact très court entre l'échantillon et la solution, avec la pente à l'origine des courbes (K), on aura $R = k_1$.

Pour un sol argileux (ou humifère) hétérogène, on pourra écrire autant d'équations différentielles (eq 2) qu'il existe d'espèces de constituants colloïdaux dont M est un ion échangeable; par suite : $R = \sum k_i = K_1$, constante de vitesse totale de désorption.

De tels calculs ne sont évidemment applicables au sol que si les éléments solubilisés proviennent uniquement de combinaisons d'adsorption. Cependant FICK, puis NERST en 1904 (58) ont proposé, pour la dissolution de substances salines dans les liquides, la formule suivante :

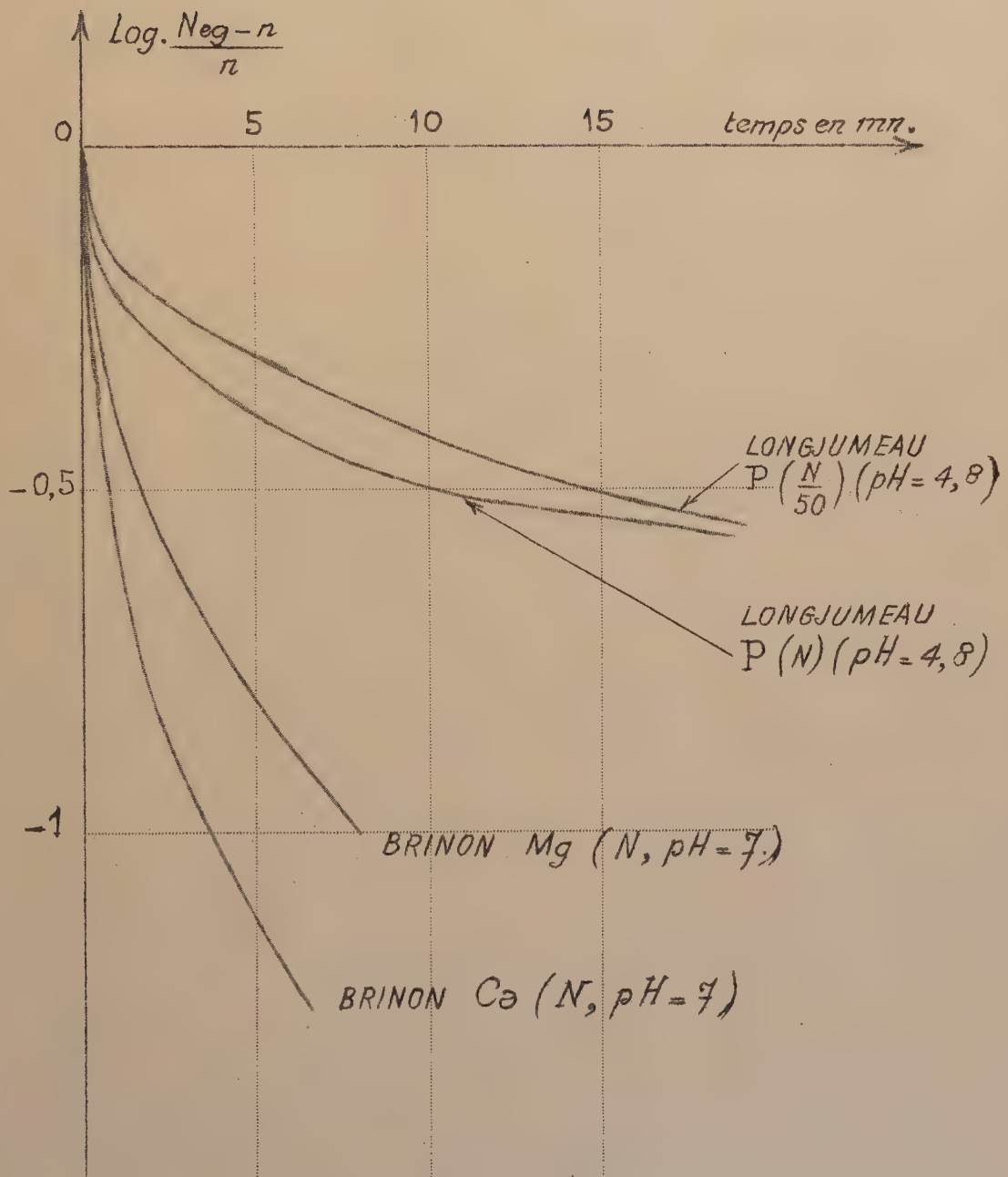
$\text{Lg } \frac{a - c}{a} = - kt$, a étant la concentration à saturation et c la concentration au temps t.

Que les éléments solubilisés proviennent de combinaisons d'adsorption ou de combinaisons salines, la loi cinétique d'extraction serait donc identique à une loi des vitesses d'ordre 1.

L'équation (3) s'écrit : $\log \frac{n_{eq} - n}{n_{eq}} = - bt$

(b étant une constante : $b \neq 2,3 \frac{k_1}{n_{eq}}$) : les courbes obtenues en portant en abscisses les temps et en ordonnées $\log \frac{n_{eq} - n}{n_{eq}}$ devraient donc être des droites passant par l'origine et dont la pente serait en valeur absolue proportionnelle à k_1 . Il est, en fait, difficile de tracer les courbes expérimentales; les phénomènes de solubilisation étant très rapides, il faudrait pouvoir effectuer des extractions de très courte durée; dès que la durée des extrac-

Cinétique des extractions



tions dépasse 5 minutes, n est voisin de n_{eq} et, par suite, les erreurs sur $\log \frac{n_{eq} - n}{n_{eq}}$ sont très grandes.

J'ai cependant tracé quelques unes de ces courbes et j'ai alors constaté qu'elles n'étaient en général pas linéaires mais tournaient leur concavité vers les ordonnées positives : les réactions de solubilisation ont donc, dans leur ensemble, une vitesse moindre que celle de la réaction du 1er ordre de même vitesse initiale.

Il y a évidemment bien des raisons pour que la loi des vitesses ne soit du 1er ordre :

1°- les phénomènes de désorption peuvent porter sur des cations adsorbés suivant des couches concentriques, alors que la théorie précédente n'est valable que si la substance adsorbée forme un film monomoléculaire ou monocationique;

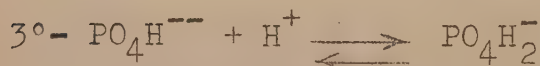
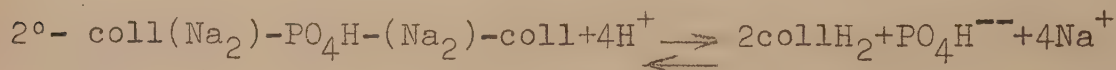
2°- les échanges ne se réduisent pas à des échanges entre des cations adsorbés et des cations identiques en solution; des ions de nature variée y participent;

3°- pour certains éléments Cu et Zn en particulier, les quantités solubilisées proviennent surtout d'ions rétrogradés dans le réseau cristallin des argiles et non d'ions adsorbés.

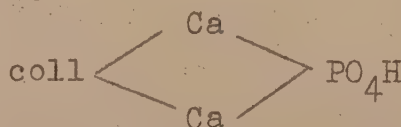
Bien que la notion de temps de demi-réaction n'ait pas la valeur qu'elle aurait si les réactions étaient d'ordre 1, on peut apprécier, sinon caractériser, la vitesse de la réaction par la valeur de l'indice $\frac{t_1}{2}$: en ce qui concerne K, Ca, Mg, $\frac{t_1}{2}$ est de beaucoup inférieur à 30 secondes; en ce qui concerne P, Cu et Zn, $\frac{t_1}{2}$ est un peu plus grand, mais reste inférieur à 30 secondes. La solubilisation du potassium est particulièrement rapide : le K extrait proviendrait donc essentiellement de combinaisons d'adsorption qui sont en

général plus labiles que les combinaisons d'adsorption des ions bivalents.

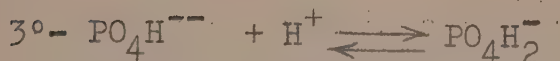
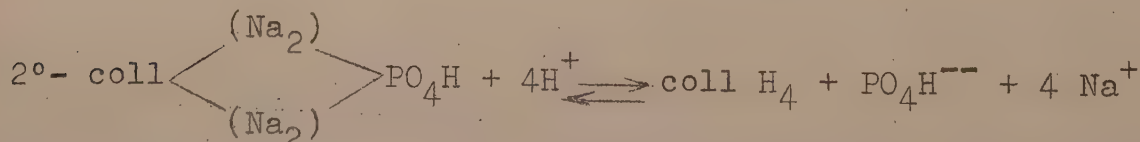
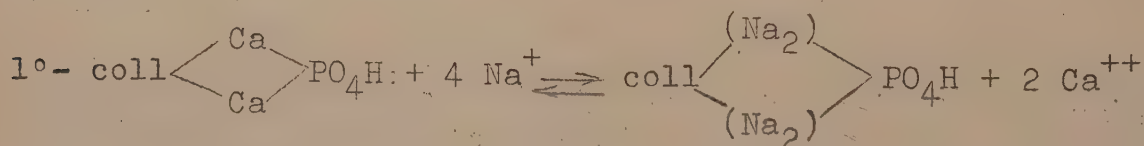
Les quantités de P extraites d'un échantillon de sol ne dépendent que du pH de l'extrait si la durée du contact entre le sol et la solution est suffisamment grande, mais la mobilisation du P dans des réactifs de pH égaux est d'autant plus rapide que leur concentration est plus élevée. On sait que BARBIER (4, 5, 6) a été conduit à donner du complexe (colloïde - Ca - P) le schéma suivant : colloïde - Ca - PO₄H - Ca - colloïde et que le remplacement du Ca par un alcalin dans ce complexe en diminue la stabilité. Puisque le Ca adsorbé est échangeable en présence d'ions Na alors que le P n'est déplacé que par les ions H⁺, on peut admettre que la solubilisation du P résulte de l'ensemble des réactions suivantes :



On peut encore écrire le complexe d'adsorption de la manière suivante



on aurait alors :



En raison de la stabilité du complexe calcique, on parviendrait assez lentement à l'équilibre 1; les autres réactions seraient beaucoup plus rapides. Le système en équilibre en (1) constituerait une sorte de goulot par lequel doit s'écouler l'ensemble des systèmes réactionnels et la vitesse avec laquelle on parvient à cet équilibre jouerait le rôle d'un facteur limitant pour la vitesse de solubilisation. Or, la rapidité avec laquelle l'équilibre (1) est atteint dépend évidemment de la concentration des solutions en sodium échangeable : on conçoit donc que la vitesse de solubilisation du P soit d'autant plus grande que la concentration des réactifs en acétate de Na soit elle-même plus grande. Il n'est donc pas légitime de considérer le groupement $(Ca)_2 PO_4H$ comme un ensemble constituant un ion complexe stable, puisque la solubilisation du P suppose le remplacement préalable du calcium de ce groupement par les ions Na^+ : le cation complexe phosphocalcique serait au contraire assez labile.

L'explication précédente conduit à penser que la liaison colloïde - P est assez fragile. Cette conclusion doit être rapprochée d'une constatation faite précédemment (chapitre IV, paragraphe 2) : le pk des courbes C relatives au P est élevé et ne dépend pas de la nature de l'échantillon de sol : l'étude de la cinétique de l'extraction du P, montre que le comportement du Ca lié au P est identique à celui du Ca adsorbé libre d'anions phosphoriques : l'accepteur acidoïde du groupement $PO_4H (Ca)_2^{++}$ aurait donc une force acide propre égale à celle de l'accepteur du Ca ; si le pk apparent du P est souvent plus élevé que celui du Ca, ce serait donc parce que le degré de dissociation du complexe d'adsorption (colloïde - Ca - P) est très grand.

En ce qui concerne le Cu et le Zn, on peut faire les 2 constatations suivantes :

1°- R est d'autant plus petit que le pH de l'extrait est lui-même plus petit : les quantités de Cu et de Zn sont donc d'autant plus lentement solubilisables que les réactifs d'extraction sont plus énergiques. Ce fait est aisément explicable : les réactifs peu acides solubilisent évidemment les formes les moins stables et, par suite, les plus facilement et les plus rapidement décomposables par les ions H^+ ; les réactifs les plus acides solubilisent en outre des combinaisons beaucoup plus stables et l'excédent solubilisé est évidemment plus lentement solubilisable.

2°- R est plus grand lorsqu'on utilise des réactifs concentrés que lorsqu'on emploie des réactifs dilués : on sait que les tampons acétiques cèdent, toutes autres choses égales, d'autant plus d'ions H^+ au sol qu'ils sont plus concentrés : on conçoit donc que la vitesse de solubilisation du Cu et du Zn rétrogradés soit plus grande en présence de solutions N en ions Na qu'en présence de solutions $\frac{N}{50}$. L'action complexante des ions acétiques est plus énergique quand leur concentration est élevée que lorsqu'elle est relativement faible, et ceci constitue une seconde explication pour le fait observé.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'INTERVENTION DES IONS H^+ DANS L'ABSORPTION DES ELEMENTS PAR LES RACINES

Il paraît légitime de considérer que l'absorption par la plante des "éléments fertilisants" résulte d'un échange entre les éléments du sol et les ions "excrétés" par la plante, l'absorption d'un élément s'accompagnant du rejet d'un autre élément. Ainsi JENNY, OVERSTREET et leurs collaborateurs (60, 81, 82, 125, 21) ont montré que des racines d'orge excisées, trempées dans une solution de chlorure de potassium cédaient du potassium quand on les plongeait dans une solution saline ou dans une suspension d'argile saturée d'ions Na^+ , NH_4^+ ou H^+ . Ces auteurs ont constaté également que les racines cultivées sur un milieu contenant du K radioactif et transportées ensuite sur un milieu dont le potassium est non radioactif cédaient à ce dernier milieu du K radioactif et absorbaient du potassium non marqué. Mais l'attention a surtout été attirée sur les échanges où interviennent les ions H^+ produits dans la rhizosphère.

La solution du sol, longtemps considérée comme la source ultime des aliments minéraux des plantes, contient de l'acide carbonique, car elle est alimentée par les eaux

météoriques et est en contact, d'une part, avec des carbonates et, d'autre part, avec l'atmosphère confinée des sols dont la teneur moyenne en CO_2 est voisine de 1 %.

La respiration des racines tend à enrichir en CO_2 la solution et l'atmosphère confinée des sols (140, 36, 154). C'est semble-t-il J. SACHS (140) qui, le premier, en 1868, a clairement indiqué que ce rejet de CO_2 , en solubilisant des combinaisons chimiques insolubles dans l'eau, pouvait de ce fait rendre facilement assimilables des principes qui initialement l'étaient peu.

La vie microbienne est également un des facteurs de production de gaz carbonique (61, 83). La teneur en ions $\text{CO}_3 \text{H}^-$ de la solution du sol subit des variations annuelles qui paraissent dépendre de l'activité des microbes du sol et de celle de la végétation des plantes cultivées : elle est minimum en hiver et au début du printemps et maximum à la fin des périodes actives de végétation (24, 72). Le rôle prépondérant du CO_2 dans les variations du pH du sol et dans le maintien des aliments des plantes à un taux convenable semble donc admis depuis longtemps. (150).

D'autres mécanismes tendent également à acidifier la solution du sol : les plantes peuvent excréter d'autres acides que l'acide carbonique. On sait que DYER (53), en 1894, avait constaté que l'acidité du suc radiculaire de nombreux végétaux était sensiblement la même que celle d'une solution d'acide citrique à 1 %, mais cet auteur n'a pas montré que les racines rejetaient effectivement de l'acide citrique. Cependant, c'est pour reproduire l'action dissolvante des acides organiques simples que DYER, EGNER et DEHERAIN ont proposé d'utiliser des solutions d'acides citrique, lactique, acétique pour solubiliser les quantités assimilables. Suivant LUNDEGARDH et STENLID (103), certaines légumineuses excréteraient des acides nucléiques. H. BURSTROM (25) a montré que le pouvoir tampon considérable

du protoplasme radiculaire du blé était dû à une teneur très élevée en acide malique et a constaté que la présence de cet acide permettait l'absorption de quantités importantes de potassium.

ULRICH A. (1941 - 2) (162) puis JACOBSON et ORDIN (1954) (76) ont établi que l'absorption préférentielle par des racines excisées du potassium d'une solution de bicarbonate de K était accompagnée d'une élévation de leur teneur en acide malique et qu'au contraire, l'absorption préférentielle de l'ion Br d'une solution de bromure de calcium était corrélative d'une diminution de la teneur en acide malique.

Les acides organiques sont, d'autre part, des produits intermédiaires ou finaux de nombreuses dégradations microbiennes et leur présence dans le sol en place ne fait pas de doute.

L'acide nitrique résultat de la nitrification, l'acide sulfurique produit de l'oxydation microbienne du soufre et des sulfures concourent également à l'acidification du sol en place. La dégradation des matières organiques du sol conduit à la formation de l'humus, colloïde dont le caractère acidoïde est très marqué. La présence d'"acides humiques" en pseudosolution peut dans certains cas être un facteur important du maintien des principes fertilisants sous une forme mobile, sinon assimilable (CHAMINADE) (31).

On peut encore considérer un passage des éléments dissous de la solution du sol aux groupements acidoïdes du protoplasme. LUNDEGARDH et collaborateurs (1942) (98, 101) ont montré par des mesures du potentiel électrocinétique existant entre la surface du protoplasme radiculaire et la solution nutritive que la membrane cytoplasmique contenait un acide macromoléculaire RH dont le pK est inférieur ou égal à 2 et dont la concentration est comprise entre $10^{-3}N$

et 10^{-4} N. WILLIAMS D et COLEMAN D. (1950) (177), GRAHAM et BAKER (1951) (68), MAC LEAN et BAKER (1953) (107), Mme BLANC AIGARD (1955) (14) ont récemment constaté que la surface des racines présentait une sorte de "capacité d'échange", les ions adsorbés en surface des racines et en particulier les ions H pouvant être remplacés par d'autres cations :

La solution du sol n'est cependant pas la source unique dans laquelle les végétaux puisent leurs éléments : JENNY et OVERSTREET (57, 81, 82) ont constaté en effet :

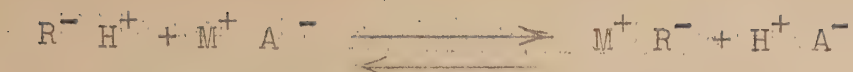
1°- que des racines isolées plongées dans des suspensions d'argiles Na - NH_4 ou H perdent beaucoup plus de potassium que les racines immergées dans de l'eau ou même dans des solutions salines et que réciproquement l'absorption du K est facilitée par la présence de suspensions colloïdales d'argiles K;

2°- que ces racines fixent plus de cations à partir d'une suspension de montmorillonite qu'à partir d'une suspension de kaolinite, alors qu'une solution d'acide carbonique libère plus de potassium à partir de la kaolinite qu'à partir de la montmorillonite.

3°- que l'absorption par les racines d'un cation adsorbé sur un colloïde avait en général pour effet l'acidification de la suspension colloïdale.

L'hypothèse de la solution du sol et en particulier l'hypothèse concernant l'action de l'acide carbonique n'est donc pas suffisante : les végétaux peuvent utiliser directement les ions adsorbés sur les colloïdes du sol, sans que le cation passe dans la solution du sol : il y aurait transfert direct des cations échangeables des colloïdes du sol aux acidoïdes du protoplasme.

Quoi qu'il en soit, l'absorption d'un cation M par la plante pourrait se schématiser par l'équation suivante :



RH désignant une macromolécule acide du cytoplasme, A^- , l'anion lié au cation M dans la solution du sol ou l'anion d'une micelle colloïdale. Le système sol-plante fonctionnerait donc comme l'ensemble de deux systèmes tampons qui échangeraient des électrons.

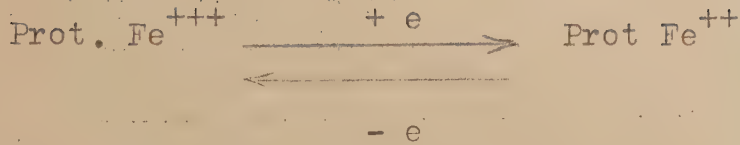
La nature des anions R qui acceptent les cations du sol est inconnue. L'absorption étant fortement diminuée par les inhibiteurs de la glycolyse et du cycle de KREBS (MACHLIS L (1944) (108), il est légitime de penser que RH est un métabolite impliqué dans le métabolisme des glucides. Suivant LUNDEGARDH, RH serait un nucléotide ou un flavonone (104). Il est d'ailleurs possible que l'absorption d'un élément nécessite la présence d'un accepteur particulier pour cet élément : les cellules de levure ont une très grande affinité pour l'uranium. D'après ROTHSTEIN l'accepteur de cet élément serait de nature polyphosphorique (139). En l'absence de résultats expérimentaux précis concernant les autres éléments on est réduit pour l'instant aux hypothèses. Ainsi l'accepteur métabolique du K pourrait être l'acide malique, acide dont la présence dans le cytoplasme racinaire paraît être un facteur essentiel de l'absorption du K. Il paraît vraisemblable que les accepteurs du Fer, du Mn soient des composés enzymatiques possédant des groupements phosphoriques ou pyrophosphoriques, capables de donner avec ces éléments des complexes très stables, les accepteurs du bore, des polyphénols (flavones) qui, on le sait, forment de nombreux complexes avec cet élément.

JACOBSON et OVERSTREET (1947) (77) ont conclu de l'étude de la cinétique des échanges isotopiques que les cations sont liés à leurs accepteurs par des liaisons de covalence : RK devrait être considéré comme un véritable complexe, complexe d'ailleurs très stable, étant donné l'énorme affinité du cytoplasme pour l'ion K.

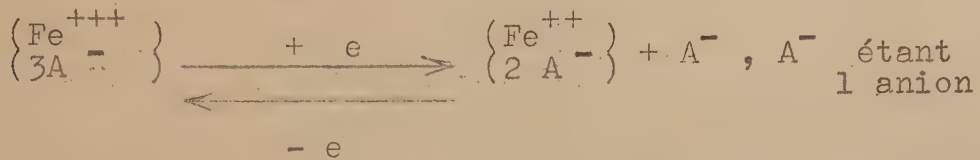
L'absorption des anions est plus difficile à expliquer que celle des cations. On conçoit aisément que l'acidification de la solution du sol ait pour conséquence de solubiliser un supplément de phosphates. Mais les mécanismes d'échanges analogues à ceux qui peuvent expliquer l'absorption par la plante des cations de la solution du sol peuvent être difficilement invoqués dans le cas des anions, les colloïdes du sol et du protoplasme étant électronégatifs. LUNDEGARDH (101) a cependant émis l'hypothèse que la membrane des racines constituait une sorte de "mosaïque" formée de plaques de caractère électronégatif alternant avec des plaques de caractère électropositif. Comme les premières couvrent une surface beaucoup plus grande que les secondes, la membrane présente un caractère électronégatif moyen. Suivant cette hypothèse, l'absorption des anions pourrait être le fait d'un phénomène d'échange en quelques points privilégiés de la membrane des racines. Mais dans ces conditions, l'absorption des anions devrait être moins facile que celle des cations. Or, il est bien établi que certains anions, notamment les anions phosphoriques, sont en moyenne assimilables avec la même intensité que les cations. Un autre mécanisme doit donc être invoqué : d'après LUNDEGARDH (99, 100), l'énergie nécessaire pour permettre l'absorption des anions est fournie par un mécanisme d'oxydo-réduction appelé "respiration d'anion" impliquant :

1°- un transfert d'électrons de l'extérieur vers l'intérieur.

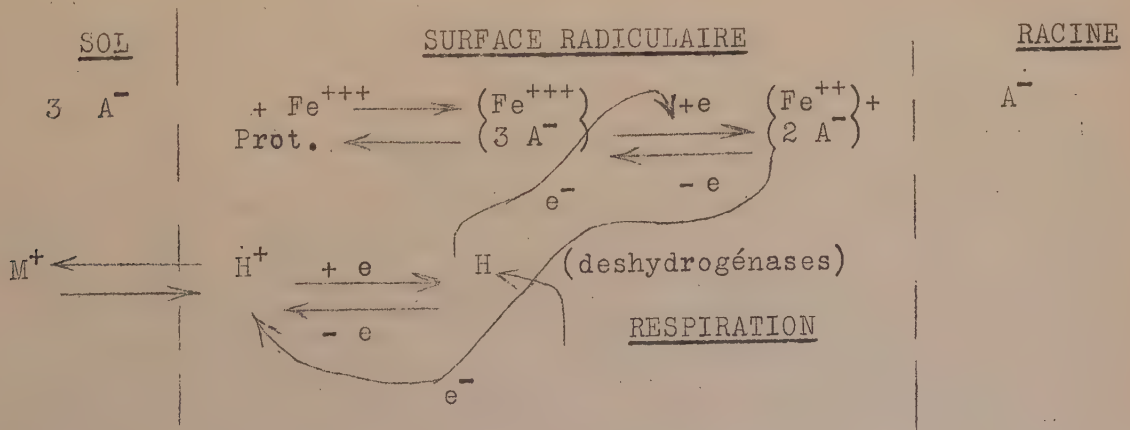
2°- l'existence d'un système enzymatique permettant ce transfert. D'après LUNDEGARDH ce système serait le système cytochromes, cytochromes-oxydases, qui serait localisé à la surface des racines et ferait même partie de la membrane protoplasmique. Le fer des protéines héminiques oscillant de la valeur 2 à la valeur 3 sert de transporteur d'électrons.



Ce mouvement d'électrons doit nécessairement être couplé avec l'absorption d'un nombre identique d'anions pour maintenir la neutralité d'électrique du système. C'est pourquoi LUNDEGARDH schématise ce processus par l'équilibre :



La source d'électrons dans la cellule est constituée par les atomes d'hydrogène provenant des dégradations respiratoires. Ceux-ci perdant un électron deviennent des ions H^+ . Les accepteurs d'électrons sont des ions H^+ qui par suite deviennent des atomes d'hydrogène. Les mécanismes respiratoires fournissent donc à la fois les donateurs d'électrons et l'énergie nécessaire à la réduction. En fait, cette adsorption active des anions est diminuée ou annulée par les inhibiteurs de la glycolyse et du cycle de KREBS. On peut donc résumer le processus de la respiration d'anions par le tableau suivant inspiré de celui de ROBERTSON et WILKINS (136) et de celui de WALDLEIG (167) :



D'après la théorie de LUNDEGARDH, l'adsorption active des anions par ce mécanisme permettrait dans une certaine mesure l'adsorption passive des cations, la respiration d'anions ayant pour effet de créer sur les portions de la membrane cellulaire un très haut potentiel électronégatif : comme le montre le tableau précédent, elle est accompagnée d'un rejet d'ions H^+ par la plante. Inversement, il est vraisemblable à priori que la position de l'équilibre de la réaction d'oxydo-réduction dépend dans une grande mesure de la concentration et de la mobilité des anions dans le milieu sol (136). Bien évidemment, le fer héminique Fe^{+++} ne peut attirer les anions A^- pour former le complexe (Fe^{+++} , 3 A^-) que si les anions A^- sont disponibles dans le milieu du sol : l'intensité de la respiration d'anion serait alors fonction de la plus ou moins grande solubilité des combinaisons salines dans le sol et par suite elle se trouverait favorisée par une acidification au niveau des racines.

En résumé, le passage du sol à la plante, est, au moins dans une grande mesure le résultat d'une tendance à l'acidification du sol.

Cette explication de l'absorption des aliments des plantes n'est évidemment pas la seule. On peut en particulier concevoir des échanges entre le sol et la plante dans lesquels les ions H^+ n'interviendraient pas, puisque la plante peut dans certains cas "excréter" du potassium et absorber un autre cation. Plusieurs mécanismes d'échanges dans lesquels les ions rejetés sont différents peuvent intervenir simultanément et l'importance relative dans l'absorption d'un élément M de l'un de ces mécanismes dépend de nombreux facteurs en particulier du pH du milieu extérieur, du pH du suc radiculaire, de la nature des ions présents dans le milieu extérieur et dans la plante. Mais étant donné l'extrême mobilité de l'ion H^+ , il est vraisemblable que dans les conditions naturelles, c'est l'échange $M^+ - H^+$ qui est le plus actif.

Suivant cette conception, le milieu sur lequel vit la plante et aux dépens duquel elle se nourrit devrait s'acidifier. Or, dans le cas du sol, cette acidification n'a été constatée que dans de rares cas (26). Cela d'ailleurs n'est pas surprenant : il est en effet bien connu que le sol est capable de s'opposer très énergiquement à toute acidification. L'acidification au niveau des racines est donc très faible, mais cela ne doit pas faire préjuger de l'importance d'une production d'ions H^+ dans le transfert des éléments du sol à la plante.

Si on admet les conceptions précédentes, on devrait considérer comme assimilables les quantités d'éléments solubilisables par les ions H dans des conditions d'acidité voisine de celle du sol en place, puisque la production d'ions H^+ dans la rhizosphère ne permet pas de s'écarter beaucoup du pH propre du sol.

On comprend donc combien il est important :

1°- de définir ce que l'on entend par pH propre du sol et d'en chercher une mesure.

2°- de chercher une mesure de la force de contrainte que le sol est capable d'opposer à une très faible acidification.

Les éléments présents dans les sols seraient d'autre part d'autant plus aisément accessibles aux végétaux, c'est-à-dire assimilables, que les combinaisons chimiques ou physico-chimiques dans lesquelles ils sont inclus sont plus aisément solubilisables par action des ions H^+ . On pourra donc distinguer trois catégories d'éléments suivant leur mobilité vis-à-vis des ions H^+ .

1°- des éléments très facilement assimilables : ions de la solution du sol, sels directement solubles, ions complexes du Cu et du Zn, dans lesquels Cu^{++} sont liés à des vecteurs organiques (hypothétique).

2°- des éléments assimilables à plus ou moins longue échéance constituant les réserves assimilables potentielles. Suivant la fragilité des combinaisons à l'égard des ions H^+ , on pourra même distinguer les réserves assimilables semi-potentielles assez rapidement utilisables (ions échangeables, cations des carbonates actifs, c'est-à-dire facilement décomposés par des ions H) et les réserves assimilables potentielles, dont l'utilisation est plus lointaine (éléments rétrogradés ou fortement absorbés, phytates).

3°- Les réserves potentielles constituent les ultimes réserves du sol.

Entre les combinaisons incluses dans chacun des groupes, il existe des réactions d'équilibre sous la dépendance des ions H^+ , des conditions d'humidité et de facteurs physiques variés.

Le tableau suivant, inspiré d'une récente mise au point de TRUOG résume ces considérations (161).

Quantités immédiatement assimilables	<u>Réserves assimilables</u> <u>semi potentielles <-> potentielles</u>	Réserves potentielles
<u>Ca et Mg</u> Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ de la solution du sol sels directement solubles.	Ca, Mg échang. H⁺ hydrolyse agents physiques Calcaire "actif" <-> calcaire non actif, apatites.	Silicates variés.
<u>K</u> K⁺ dans la solution du sol, sels directement solubles.	H⁺ K échang. <-> rétro-gradé fact. phy. (biotite)	feldspaths muscovite
<u>P</u> ions phosphoriques de la solution du sol.	phosphates liés aux cations alcalins et alcalinoterreux échangeables. phytates de Ca et Mg.	phosphates liés au fer et à l'aluminium, phytates de Fe et Al. apatites.
<u>Cu et Zn</u> Cu⁺⁺ et Zn⁺⁺ dans la solution du sol. Cu X⁺ Zn X⁺ (ions complexes) (dans la solution du sol).	Cu et Zn rétrogradés dans les argiles. Cu et Zn liés à l'humus Cu et Zn absorbés ou précipités en surface des calcaires, zincate.	silicates

C H A P I T R E . . . II

ESSAI DE MESURE DU pH DU SOL

1°- PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE -

La notion de "pH du sol" est conventionnelle : elle résulte de l'extension à un système hétérogène d'une notion particulière aux solutions vraies. On convient le plus souvent d'appeler pH du sol, le pH d'une suspension de sol dans l'eau ou dans une solution saline. Parfois, c'est le pH de la solution après séparation de la phase solide par filtration qu'on désigne ainsi. En ce qui concerne l'absorption des "éléments fertilisants" par les végétaux, la phase liquide - la solution du sol - n'est pas seule à considérer ; le système sol-solution doit être étudié dans son ensemble. C'est pourquoi il paraît préférable de mesurer le pH de suspensions de sol plutôt que celui de la solution après filtration.

2 types de méthodes sont constamment utilisés :

1°- On mesure le pH d'une suspension de sol dans l'eau distillée.

2°- On mesure le pH d'une suspension de sol dans une solution saline concentrée, le plus souvent dans une solution N de chlorure de potassium.

On peut prévoir que la valeur obtenue dans le 1^o cas dépend :

a/- de la teneur du sol en acidoïdes non saturés, car les ions H^+ adsorbés par les colloïdes sont capables de modifier le potentiel d'une électrode plongée dans la suspension (WIEGNER et PALLMANN (1930) (176)).

b/- de la teneur du sol en sels directement solubles dont le passage en solution a pour effet de provoquer une faible acidité d'échange. Il est évident que le pH d'une suspension de sol dans KCl N dépendra surtout de la teneur des sols en ions H^+ remplaçables par les ions K^+ , autrement dit de l'acidité d'échange.

Suivant PIPER (133), les techniques utilisant des solutions concentrées sont mauvaises, car la forte concentration des cations introduits masque les effets des variations de la concentration des sols en sels directement solubles, fonction des conditions d'ordre biologique ou météorologique qui modifient fortement le niveau de fertilité du sol en place.

Par contre, si REED et CUMMINGS (135) recommandent de mesurer le pH de suspensions de sol dans des solutions N de KCl, c'est précisément parce que les valeurs ainsi obtenues dépendent peu des conditions météorologiques et donnent une caractéristique du sol.

Les mesures sont, d'autre part, fonction du rapport $\frac{\text{solution}}{\text{sol}}$. Ainsi MAC GEORGE (105) a constaté que dans le cas de sols calcaires, le pH des suspensions dans l'eau augmente fortement quand le rapport $\frac{\text{eau}}{\text{sol}}$ augmente : le pH d'une pâte de sol à 25 % d'eau est égal à 8, alors que celui d'une suspension diluée du même échantillon ($\frac{\text{eau}}{\text{sol}} = 10$) est égal à 9,2. Il est donc indispensable de préciser la valeur du rapport $\frac{\text{solution}}{\text{sol}}$. Les expérimentateurs ont recommandé des valeurs très différentes : MAC GEORGE (1937) (105)

CHAPMAN, AXLEY et CURTIS (1940) (33) ont mesuré le pH de pâtons de sol dont l'humidité était égale ou un peu supérieure à l'humidité équivalente. Mais, le plus souvent, on a utilisé des rapports plus élevés (74). C'est la valeur 1 qui, semble-t-il, a été adoptée par le plus grand nombre des expérimentateurs américains (129).

Les techniques diffèrent encore par un temps de contact plus ou moins long entre le sol et la solution; L'affinité des colloïdes pour les ions H^+ étant très grande, l'obtention d'un équilibre entre le sol et la solution nécessite une agitation mécanique de longue durée. PIPER (133) en AUSTRALIE a préconisé un contact de 1 h. Cependant les expérimentateurs européens effectuent en général une agitation de très brève durée.

2°- PARTIE EXPERIMENTALE -

Aucune des techniques précédentes ne paraît vraiment satisfaisante. Les critiques qu'on peut leur adresser sont de deux ordres.

1°- Les solutions qui baignent le sol ne sont ni de l'eau pure, ni des solutions salines concentrées, mais des solutions salines très diluées. Les méthodes utilisant comme liquide de suspension soit de l'eau, soit une solution N de KCl paraissent donc également condamnables. Il semble préférable de mesurer le pH d'une suspension de sol dans une solution dont la concentration serait voisine de celle de la solution du sol en place. Mais la concentration de la solution du sol est très variable. Elle dépend évidemment de la nature du sol et, pour un sol donné, de nombreux facteurs physiques et biologiques : humidité, température, activité microbienne. Aussi, est-il difficile de fixer à priori une concentration saline pour le milieu de dispersion.

2°- Le plus souvent les conditions expérimentales ne sont pas suffisamment standardisées pour qu'on obtienne des indications reproductibles.

Le but de mon travail a donc été de chercher à préciser les conditions expérimentales à réaliser afin d'obtenir des mesures plus fidèles de la "réaction du sol" et des indications suffisamment reproductibles.

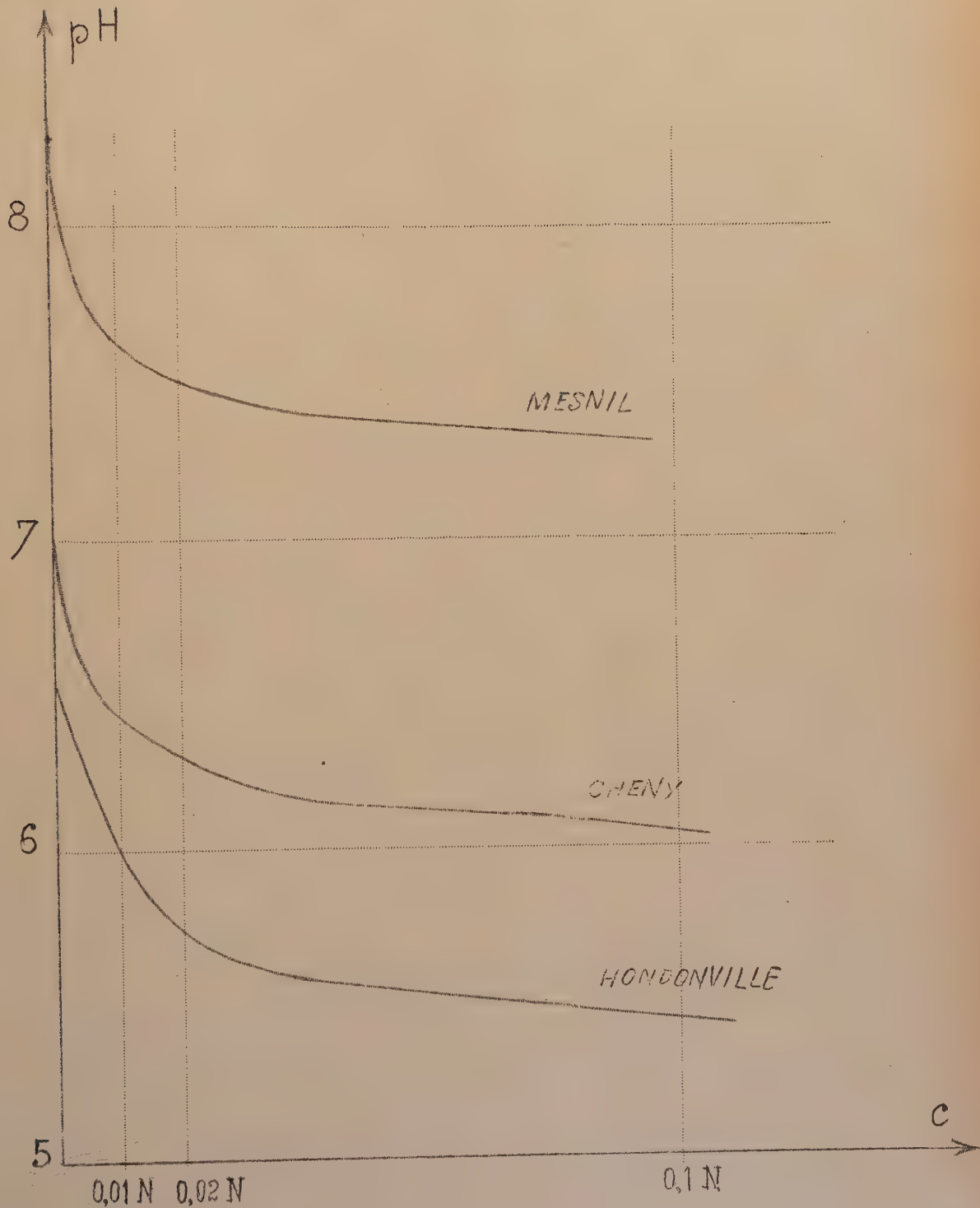
I°- Etude des variations du pH de suspension du sol en fonction de la concentration du milieu de dispersion en ions échangeables :

10 gr. d'échantillon introduits dans un petit bécher sont agités pendant 30 s. avec 10 cm³ d'eau pure ou de solutions de chlorure de potassium de concentrations échelonnées de $\frac{N}{200}$ à N. Le pH des suspensions est mesuré à l'électrode de verre, l'électrode de référence étant un électrode au calomel, 60 secondes $\pm$ 5 secondes après la fin de l'agitation. La pénétration des électrodes dans la suspension est la même dans tous les cas : la partie utile sphérique de l'électrode de verre (diamètre $\neq$ 1 cm. plonge complètement dans la suspension, la pointe de l'électrode au calomel est approximativement dans le plan horizontal du centre de la sphère.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Concentrations de la phase liquide	pH des suspensions						
	0	N/200	N/100	N/50	N/25	N/10	N
Berzieux (argilo-calcaire)	8,2	7,9	7,7	7,6	7,5	7,5	7,2
Mesnil-le-Roi (argilo-calcaire)	8,3	7,8	7,6	7,5	7,4	7,4	7,1
Quiberon (sable calcaire)	8,1	7,8	7,6	7,5	7,3	7,3	7,2
Danemark (humifère calcaire)	8,2	8	7,8	7,6	7,5	7,5	7,2
Miramont (argileux CO ₃ Ca ₂ %)	8	7,9	7,8	7,5	7,4	7,4	7
Cheny (limon argileux)	7	6,5	6,4	6,3	6,2	6	5,5
Mondonville (argileux)	6,5	6,3	6,1	5,7	5,6	5,5	5

Variations du pH de suspensions
de sols en fonction de la concen-
tration du liquide de dispersion -



L'expérience confirme le fait, déjà connu, que le pH des suspensions décroît lorsque la concentration saline augmente, mais elle apporte un renseignement nouveau : les variations relatives du pH en fonction des variations de la concentration en ions échangeables sont importantes tant que les concentrations sont inférieures à $N/100$; elles deviennent de moins en moins grandes au fur et à mesure que la concentration croît : les courbes obtenues en portant en abscisses les concentrations C de la phase liquide et en ordonnées les pH mesurés présentent un palier dès que C est supérieur à $\frac{N}{100}$.

II°- Etude de l'influence du rapport, $r = \frac{\text{solution}}{\text{sol}}$ et de celle de la durée de décantation.

10 gr. d'échantillon de sol ont été agités pendant 30 secondes soit avec 25 cm³ ($r = 2,5$), soit avec 10 cm³ ($r = 1$) d'une solution $\frac{N}{50}$ de KCl. Dans chacun des cas, les mesures ont été réalisées après 60 secondes de décantation, puis répétées après 5 minutes.

durée de décantation	pH mesuré			
	$r = 2,5$		$r = 1$	
	1 minute	5 minutes	1 minute	5 minutes
Berzieux (argilo-calcaire)	7,6	8,2	7,6	7,7
Quiberon (sable calcaire)	7,5	8,2	7,6	7,8
échant. tunisien (non calcaire)	7,7	8,8	7,8	8,4
Cheny (limon argileux)	6,45	6,4	6,3	6,25
Mondonville (argileux)	5,9	5,8	5,7	5,7

Les résultats obtenus sur des échantillons de nature variée permettant de faire les remarques suivantes.

1°- Influence du rapport r.

a) Lorsque les mesures sont effectuées après une minute de décantation, le pH de la suspension la plus dense est approximativement égal au pH de la suspension la plus diluée.

b) Lorsque les mesures sont effectuées après 5 minutes, le pH de la suspension la plus dense est inférieur à celui de la suspension la plus diluée. Cette dernière constatation est donc en accord avec celle faite par MAC GEORGE et précédemment citée (105).

2°- Influence de la durée de décantation :

Le pH des suspensions les plus alcalines augmente lorsqu'on prolonge la décantation. Par contre, le pH des suspensions acides est constant. Dans le 1° cas, les variations sont quantitativement plus importantes lorsque $r = 2,5$ (suspensions diluées), que lorsque $r = 1$ (suspensions denses).

III°- Influence de la durée du contact entre le sol et la solution.

10 gr. d'échantillon sont agités pendant 3 minutes avec 10 cm³ d'une solution $\frac{N}{50}$ de chlorure de potassium. Le pH de la suspension est déterminé après 60 secondes de repos. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus après une agitation de 30 secondes. On constate que, pour un même échantillon de sol, les différences sont très petites et à peine mesurables, sauf en ce qui concerne l'échantillon Mondonville pour lequel une agitation prolongée abaisse le pH de 0,3 unités pH.

Influence de la durée de l'agitation (exemples)		
	pH des suspensions dans $\text{KCl } \frac{\text{N}}{50}$, $r = 1$	
	agitation 30 secondes	agitation 3 minutes
Berzieux	7,6	7,6
Quiberon	7,6	7,7
Mondonville	5,7	5,4

Enfin, dans le but d'étudier l'influence d'un contact passif entre le sol et la solution, j'ai comparé les pH mesurés dans les conditions suivantes :

1°- agitation durant 30 secondes de 10 g. de sol avec 10 cm³ de solution; mesure après 60 secondes.

2°- agitation durant 30 secondes - repos de 6 h. - mesure 60 s. après une nouvelle et brève agitation. On constate que les pH mesurés après un contact passif de 6 h. entre le sol et la solution ne diffèrent des pH mesurés après un contact de brève durée que si les suspensions sont légèrement alcalines, celles-ci ayant tendance à s'acidifier très légèrement en captant du gaz carbonique de l'atmosphère.

3°- DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX -

En étudiant l'influence de la concentration de la solution en ions échangeables, j'ai constaté - résultat bien connu - que le pH des suspensions diminuait lorsque la concentration saline C du milieu de dispersion augmentait. Mais on remarquera que l'effet différentiel - Δ pH d'une variation Δ c est d'autant plus faible que C est plus élevé. Les courbes obtenues en portant en abscisses les valeurs de C, en ordonnées, celles des pH, présentent un véritable palier dès que C dépasse $\frac{\text{N}}{100}$.

Or, la concentration de la solution des sols des régions tempérées est en général comprise entre $\frac{N}{100}$ et $\frac{N}{25}$. On peut donc obtenir une mesure moyenne du pH du sol en place en déterminant seulement le pH d'une suspension de sol dans une solution $\frac{N}{50}$ de KCl, les fluctuations de la concentration autour de la valeur moyenne $\frac{N}{50}$ n'entraînant que de faibles variations du pH.

Les courbes obtenues en portant en abscisses $\log C$ et en ordonnées les pH sont pratiquement rectilignes quand C varie de $\frac{N}{200}$ à $\frac{N}{25}$: on a donc approximativement :

$pH = -k \cdot \log C + k'$, les constantes k et k' dépendant de l'échantillon. Pour les échantillons étudiés les valeurs extrêmes de k sont comprises entre 0,3 et 0,9. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu très récemment par SCHOFIELD et TAYLOR aux USA (1955) (148).

Suivant ces auteurs, on aurait :

$$pH - \frac{1}{2} p(\text{electrolyte}) = k'$$

c variant entre des limites qui sont celles des solutions du sol en place, on a donc :

$/H/ = n c^k$, relation identique à la loi d'absorption de FREUNDLICH.

En différentiant les deux membres :

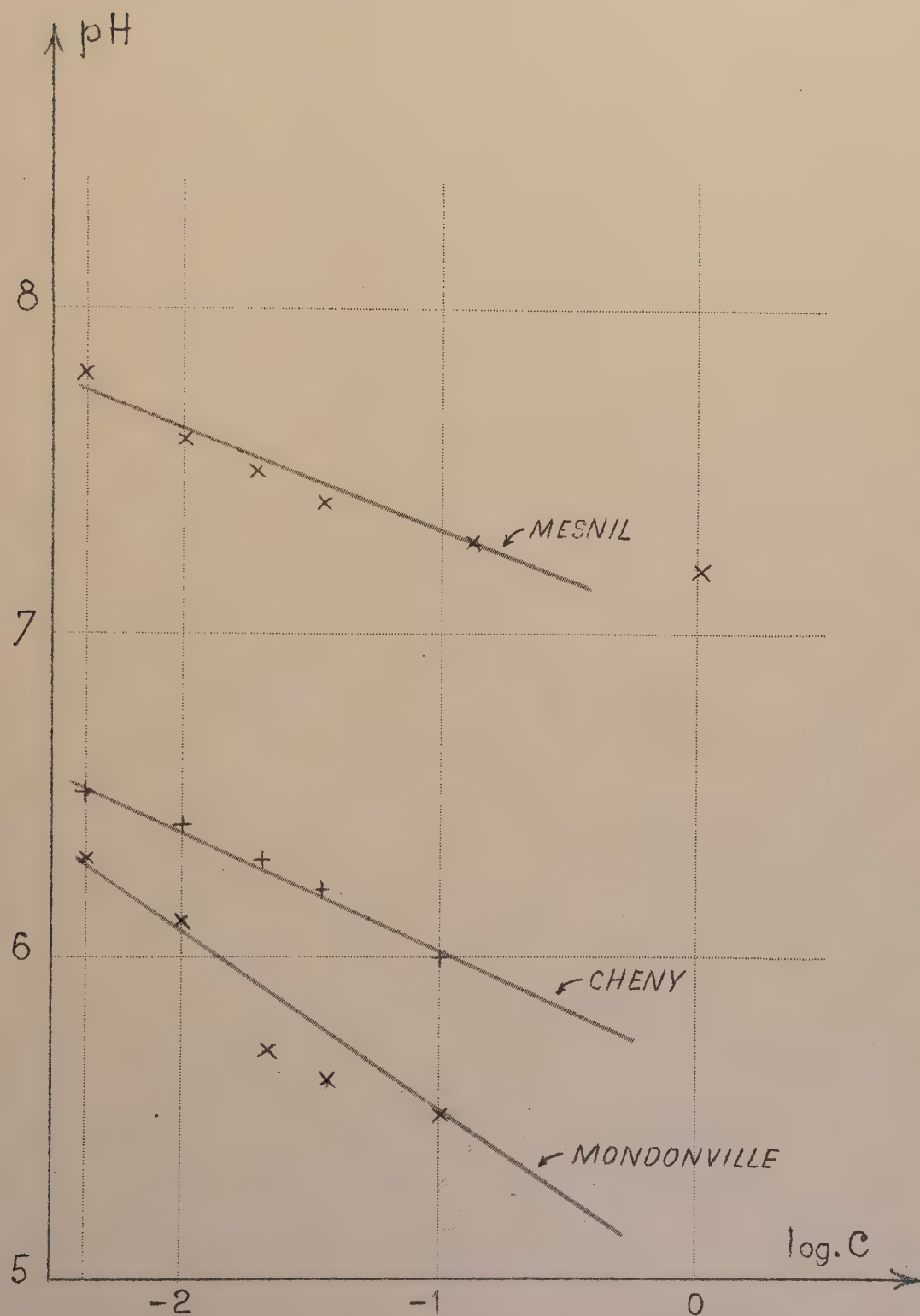
$$\frac{d \frac{H}{/H/}}{\frac{H}{/H/}} = k \frac{dc}{c}$$

H_p étant la concentration en ions H correspondant au pH d'une suspension de sol dans KCl $\frac{N}{50}$ et C_p la concentration en cations échangeables de la phase liquide.

$$(C_p = \frac{N}{50}) \quad \frac{d \frac{H}{/H/}_p}{\frac{H}{/H/}_p} = k \frac{dc}{C_p}$$

comme $k \neq \frac{1}{2}$

Variations du pH de suspensions
de sols en fonction du logarithme de
la concentration C du milieu de
dispersion



et $C_p = \frac{1}{50}$

$\frac{d/H/}{/H/p} \neq 25 \text{ dc.}$

Ainsi pour l'échantillon calcaire Mesnil ($H_p = 10^{-7,5}$) la variation :

$dc = \frac{N}{50} - \frac{N}{100} = \frac{N}{100}$ provoque la variation

$dH = 25 \times 10^{-7,5} \times \frac{1}{100} \neq 10^{-8}$

Pour l'échantillon non calcaire Cheny la même variation entraînerait une variation $d/H/$ approximativement égale à 10^{-7} . Il s'agit évidemment de variations très faibles dont il ne faut cependant pas préjuger de l'importance en ce qui concerne l'aptitude du sol à fournir les aliments des végétaux. La différence existant entre les valeurs des pH de suspensions de sol dans l'eau, d'une part, et dans une solution de chlorure de potassium, d'autre part, est imputable à l'acidité d'échange. Or, cette différence est aussi grande dans le cas de sols calcaires que dans celui de sols quasi exempts de calcaire et ceci peut paraître étonnant. Mais il ne faut pas oublier que la notation pH est une notation logarithmique qui, dans une certaine mesure, peut masquer la réalité. En fait, l'écart $\Delta \text{pH} = \text{pH eau} - \text{pH KCl} \frac{N}{50}$ égal à 0,8 unité pH dans le cas de l'échantillon calcaire Mesnil correspond à une variation de concentration en ions H égal à

$H = 10^{-7,5} - 10^{-8,3} \neq 3 \cdot 10^{-8}$, alors qu'en ce qui concerne l'échantillon acide Mondonville, un écart de pH identique correspond à $\Delta H \neq 3 \cdot 10^{-6}$. A une différence identique ΔpH correspond donc une variation ΔH 100 fois plus grande pour l'échantillon acide que pour l'échantillon calcaire.

J'ai indiqué que le pH des suspensions de sols augmentait parfois au cours de la décantation. On peut en proposer l'explication suivante : on sait que les ions H^+ adsorbés sur les colloïdes du sol modifient le potentiel d'une électrode. Or, la concentration des H^+ adsorbés en un point donné du système dispersé est évidemment fonction de la concentration des colloïdes. Cette dernière diminuant au fur et à mesure que les colloïdes flocculent, on conçoit aisément que la concentration des ions H^+ diminue de ce fait, d'où une augmentation du pH. Cette hypothèse est étayée par les deux remarques suivantes.

1°- J'ai constaté qu'on pouvait obtenir des indications électrométriques constantes si, pendant la floculation des colloïdes, on prenait soin d'enfoncer progressivement les électrodes de telle sorte que la concentration en colloïdes au niveau des électrodes reste approximativement constante.

2°- J'ai également constaté que les indications obtenues avec un rapport $\frac{\text{solution}}{\text{sol}}$ égal à 1 varient moins que les indications obtenues avec des suspensions moins denses ($\frac{\text{solution}}{\text{sol}} = 2,5$). Or, c'est précisément dans le premier cas que la densité des suspensions au voisinage des électrodes varie le moins.

L'explication qui vient d'être donnée est de plus en accord avec les constatations de WIEGNER et aussi celles de PALLMANN (Effet PALLMANN (172, 176, 127, 124). Elle n'est cependant pas la seule : on peut concevoir en effet que la floculation qui augmente la dilution de la suspension entre les électrodes a pour résultat d'accroître l'alcalinité hydrolytique : seul, le pH des suspensions calcaires varie au cours de la décantation, le pH des suspensions des sols acides restant constant. D'autre part, le pH mesuré dans le cas de l'échantillon calcaire Quiberon,

presque exempt d'argile augmente et ceci constitue un argument en faveur de la seconde explication.

4°- MESURE du pH PROPRE du SOL -

L'étude précédente montre :

1°- qu'une faible variation de la concentration en cations de la phase liquide modifie peu le pH des suspensions de sol si du moins on reste entre les limites des concentrations des solutions des sols.

2°- qu'on peut préciser les conditions expérimentales de manière à obtenir des indications presque constantes au cours du temps.

Je me propose d'utiliser dans la suite de mon travail le mode opératoire suivant qui tient compte des constatations précédentes : 10 g. de sol sont agités dans un petit bécher pendant 30 s. $\pm$ 5 s. avec 10 cm³ d'une solution $\frac{N}{50}$ de chlorure de potassium. Le pH de la suspension est mesuré après 60 secondes $\pm$ 5 secondes à l'électrode de verre, l'électrode de référence étant un électrode au calomel. La partie utile sphérique de l'électrode de verre plonge entièrement dans la suspension et la pointe de l'électrode au calomel se trouve dans le même plan horizontal que le centre de la sphère de l'électrode de verre.

L'expérience montre que les indications obtenues sur des parties aliquotes identiques d'un même échantillon de sol sont reproductibles. L'écart maximum par rapport à la moyenne est inférieur à 0,15 unité pH, l'écart type étant égal à 0,1 unité pH, l'erreur type inférieure à 0,05 unité pH.

Valeurs du pH de l'échantillon Cheny mesuré sur
5 parties aliquotes.

valeurs expérimentales :

6,3
6,2
6,45
6,35
6,2

moyenne : 6,3

écart type 0,10

erreur type 0,04

résultat = $6,3 \pm 2 \times 0,04$

CHAPITRE III

ESSAI DE MESURE DE LA CONTRAINTE EXERCEE PAR LE SOL A L'EGARD D'UNE TRES FAIBLE ACIDIFICATION

La pratique agricole a montré que le sol a la propriété de s'opposer aux facteurs qui tendent à modifier son pH (DEMOLON et Melle DUPONT) (45). La mise au point de techniques en vue de déterminer le besoin en chaux des sols acides a conduit les expérimentateurs à tracer, puis à étudier les courbes dites "courbes de saturation" obtenues en portant en abscisses les quantités d'eau de chaux de titre connu ajoutées à un sol et en ordonnées les valeurs correspondantes du pH (cf. par ex. : 41). Ces courbes, relatives à des sols acides sont analogues à celles qu'on obtiendrait avec un acide faiblement dissocié. L'inverse de leur pente mesure le coefficient de saturation ou ce qu'on convient d'appeler coefficient tampon du sol (DEMOLON) (41). On conçoit aisément que le complexe absorbant saturé en partie de cations métalliques et en partie d'ions H^+ exerce un pouvoir régulateur analogue à celui du mélange acide faible-sel d'acide faible.

Les solutions des sols contiennent des bicarbonates et des carbonates, mais à de faibles concentrations; aussi le pouvoir tampon qui résulte de la présence de ces

sels en solution est-il généralement considéré comme faible. Mais le calcaire des sols a évidemment le pouvoir de s'opposer très énergiquement à toute acidification en neutralisant les acides introduits.

Quoi qu'il en soit la contrainte exercée par le sol vis-à-vis des facteurs acidifiants résulte :

1°- de la présence de colloïdes et de bicarbonates en solution qui confère au sol un pouvoir tampon considérable.

2°- de la présence de calcaire qui confère à certains sols un pouvoir neutralisant énergique et, en cédant à la solution et aux colloïdes du sol des ions CO_3H^- et Ca^{++} , permet le maintien à un niveau élevé du pouvoir tampon. On admettra facilement que les colloïdes et les carbonates agissent à la fois par leur présence et leur quantité d'une part, par leur qualité d'autre part. Il est en effet, bien connu que la valeur neutralisante d'un calcaire dépend à la fois de la quantité de cet amendement apportée au sol, de sa finesse et même de son état minéralogique (Cf. par ex. = PIERRE 1930) (132). Les conditions dans lesquelles la résistance du sol à l'égard d'une faible acidification est maxima doivent différer suivant sa nature : dans le cas de sols non calcaires, cette contrainte est maxima dans la zone de pH où le pouvoir tampon des colloïdes est lui-même maximum c'est-à-dire vers $\text{pH} = 4$. Dans le cas de sols calcaires, cette contrainte due surtout aux carbonates est maxima vers la neutralité (pH compris entre 6 et 7).

Mais ce qu'il importe de mesurer ici, c'est la résistance du sol à l'acidification dans des conditions d'acidité voisines de celles du sol en place et la valeur de cette contrainte peut être très différente de la contrainte maxima exercée par le sol, cette valeur étant atteinte pour des pH souvent assez différents du pH propre du sol.

Si on admet le schéma qui a été proposé pour expliquer le passage des éléments du sol à la plante, la contrainte du sol à l'égard d'une acidification est intéressante par deux aspects d'ailleurs corrélatifs.

1°- le pouvoir tampon et le pouvoir neutralisant du sol limitent l'acidification au niveau des racines. On conçoit donc qu'un pouvoir neutralisant excessif puisse être défavorable à l'assimilation des éléments fertilisants par la plante.

2°- la présence dans le sol d'éléments assimilables, c'est-à-dire d'éléments mobilisables par action des ions H^+ est en rapport direct avec le niveau des pouvoirs tampon et neutralisant des sols.

Je me suis donc proposé de chercher une mesure de la contrainte opposée par le sol en place vis-à-vis d'une très faible acidification. Il paraît suffisant, pour obtenir cet indice, de mesurer le pH d'une suspension de sol dans $KCl \frac{N}{50}$ ce qui fournit le pH propre du sol, puis de mesurer le pH d'une suspension du même sol additionnée d'une très faible quantité d'acide. Cette étude ne nécessite donc pas le tracé complet des courbes de titrages des sols par un acide. Mais il m'a paru intéressant de chercher à comparer la contrainte que le sol oppose à une faible acidification dans les conditions de pH qui lui sont propres à la résistance maximum que ce sol peut opposer à une acidification. C'est pourquoi j'ai tracé les arcs des courbes de titrage de divers échantillons de sol dans un intervalle assez grand de pH.

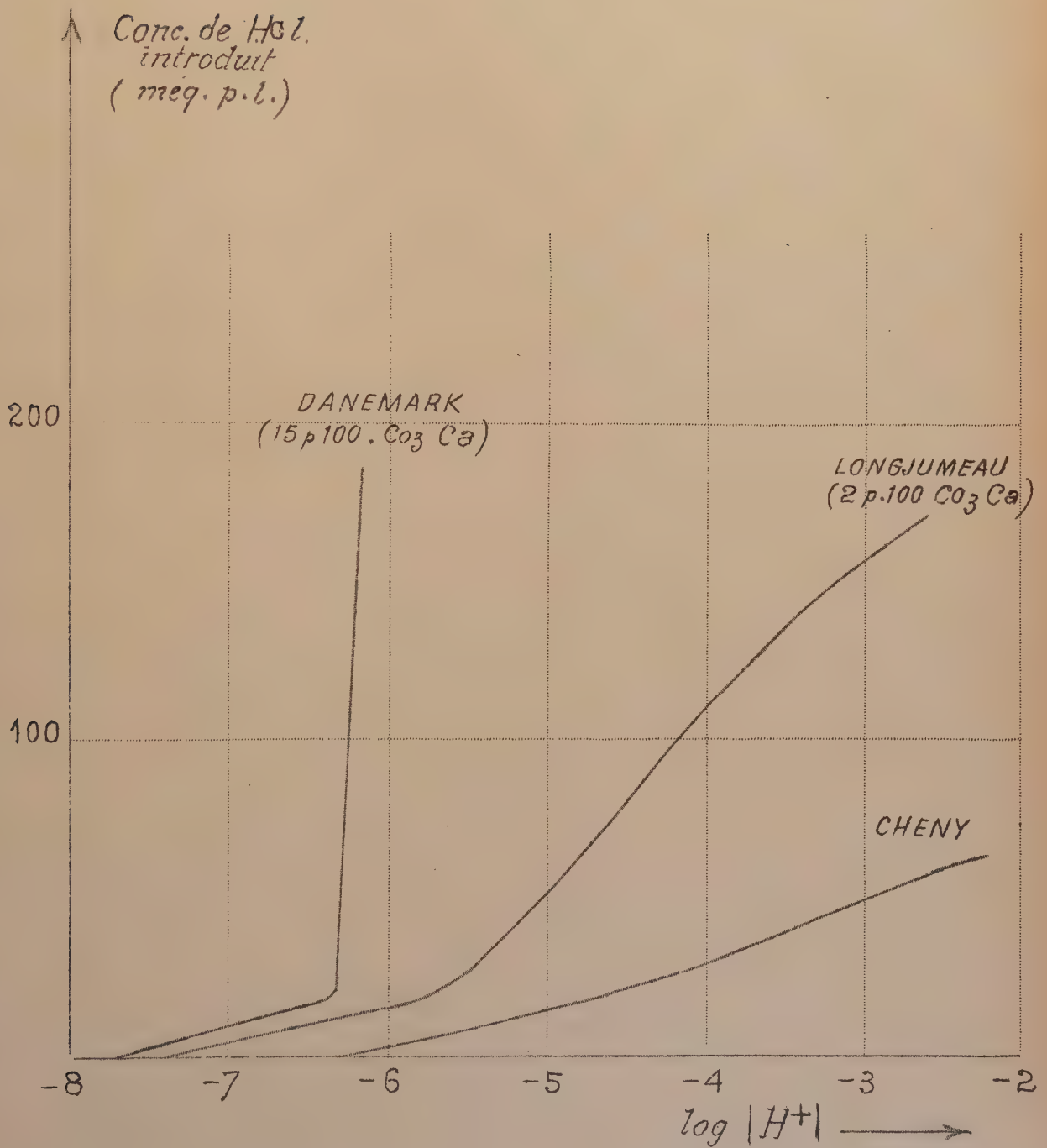
10 gr. de sol sont agités pendant 30 secondes avec 10 cm³ d'une solution $\frac{N}{50}$ de chlorure de potassium contenant des quantités variées d'acide chlorhydrique. On laisse décanter pendant 60 s. puis on mesure le pH de la suspension à l'électrode de verre. Les résultats ont été représentés graphiquement en portant en abscisses les pH

des suspensions changés de signe et en ordonnées les concentrations initiales en HCl du liquide de dispersion. Par analogie avec le mode de représentation adopté pour les courbes de solubilisation ce sont les pH des suspensions qui sont portés en abscisses et non les quantités d'acide ajoutées comme on le fait habituellement pour les courbes de neutralisation. J'ai, de cette manière, tracé les courbes de titrage T_1 d'échantillons de sols de natures variées. La pente des courbes relatives aux échantillons très calcaires croît très rapidement quand le pH décroît du pH propre du sol pH_p jusque vers 6,5 et atteint une valeur très grande quand le pH est compris entre 6,5 et 6 : la courbe est alors pratiquement confondue avec une parallèle à l'axe des ordonnées. L'addition à l'échantillon de quantités relativement importantes de Cl H modifie donc faiblement le pH de la suspension, une grande partie de cet acide étant évidemment neutralisée rapidement par l'excès de carbonates.

Les courbes T_1 , relatives aux autres échantillons de sols diffèrent peu les unes des autres : leur pente croît d'abord lorsque le pH décroît à partir de pH_p ; puis, la courbe présente une portion presque linéaire, enfin la pente diminue légèrement : la pente passe donc par un maximum relatif vers 4, les courbes présentent une forme de S très allongé analogue à celle des courbes de neutralisation.

Il paraît légitime de mesurer la contrainte que le sol dans les conditions naturelles exerce à l'égard d'un très faible apport d'acide ΔHCl , par le rapport $C_1 pH = - \frac{\Delta HCl}{\Delta pH}$ de ΔHCl à la variation du pH, $-\Delta pH$, causée par l'introduction dans la suspension de la quantité d'acide ΔHCl (mesurée en normalités), c'est-à-dire par la pente des courbes T au point A, d'abscisse pH_p . L'indice $C_1 pH$ est donc analogue au coefficient tampon des solutions. pH_p étant en général différent de pK , abscisse changée

Exemples de courbes de titrage



de signe du point d'inflexion des courbes T_1 , C_1 pH a une valeur différente et parfois très différente de celle de la pente au point d'inflexion, pente qui mesure la contrainte maximum du sol à une acidification.

On constate que l'indice C_{1pH} varie suivant l'échantillon de sol beaucoup moins qu'on aurait pu s'y attendre. Ainsi, dans le cas de l'échantillon calcaire Danemark, on trouve une valeur égale à 5.10^{-3} , alors que dans celui des échantillons non calcaires Brinon et Mondonville, on trouve des indices de même valeur.

Or, il est évident que le sol d'où a été prélevé l'échantillon Danemark oppose à une acidification une résistance bien supérieure à celle exercée par le sol "Brinon", non calcaire et pauvre en colloïdes. L'indice qui vient d'être calculé ne fournit donc probablement pas une mesure fidèle de la contrainte exercée par le sol en place vis-à-vis d'une faible acidification.

DISCUSSION : Les résultats précédents sont assez decevants. On peut d'abord se demander si l'échec ne serait pas dû à la trop grande brièveté du contact entre le sol et les solutions. J'ai donc mesuré le pH des suspensions de sol après une agitation de 30 secondes et un repos de 6 h. Ces mesures sont représentées par les courbes T_2 (- pH des suspensions en abscisses, concentrations initiales en HCl en ordonnées). Si on compare les résultats obtenus à ceux décrits précédemment, on constate que les suspensions se sont alcalinisées durant le contact passif entre le sol et les solutions, mais que les courbes T_1 et T_2 présentent des allures analogues. J'ai déterminé la pente à l'origine des courbes T_2 qui fournit une 2^e mesure d'un indice de contrainte. Pour les échantillons étudiés, cet indice C_2 pH est supérieur à C_1 pH. Les valeurs de C_2 pH varient suivant les échantillons plus que celles de C_1 pH. Ainsi dans le cas d'échantillons calcaires, l'indice est beaucoup plus

grand que dans celui des échantillons non calcaires ou acides... Mais les indices relatifs aux échantillons non calcaires, mais peu acides, de nature pourtant très variée diffèrent peu les uns des autres. Par exemple : échantillon Longjumeau, argileux 2 % de $\text{CO}_3 \text{ Ca}$: indice : 30.10^{-3} Brinon, peu argileux, dépourvu de $\text{CO}_3 \text{ Ca}$: indice 25.10^3 . Or, on admettra sans difficulté que la contrainte à l'égard d'une acidification exercée par le sol en place doit être très différente selon qu'il s'agit d'un sol légèrement calcaire et argileux ou d'un sol non calcaire et peu argileux. C'est pourquoi, il ne semble pas que le 2° indice proposé fournisse une mesure fidèle de la résistance du sol à une faible acidification.

La représentation graphique à laquelle j'ai eu recours est semi-logarithmique, puisque en abscisses, j'ai porté les logarithmes des concentrations en ions H^+ et en ordonnées les concentrations initiales en HCl .

La notation logarithmique pH présente un intérêt indéniable lorsqu'on doit suivre les variations d'une grandeur dans un large intervalle de concentrations en ions H^+ . Mais toutes les fois qu'on se limite à l'étude de la variation différentielle d'une grandeur en fonction d'une variation très petite de la concentration en ions H^+ la notation logarithmique est à la fois inutile et dangereuse, car elle peut masquer la réalité.

On est donc conduit à déterminer les valeurs des rapports $C_R = \frac{\Delta \text{HCl initiale}}{\Delta \text{H}^+ \text{ suspension}}$, ΔH^+ désignant la variation de la concentration en ions H^+ due à l'introduction de la quantité ΔHCl . C_R pourrait être mesuré graphiquement par la pente de la tangente aux courbes de neutralisation tracées dans le système de coordonnées $1/\text{H}^+$ en abscisses, $1/\text{HCl}$ en ordonnées. Mais cette détermination graphique est difficile : en effet, les abscisses des points expérimentaux n'étant connues que par l'intermédiaire de leur cologarithme

le pH, à une erreur très faible commise sur le pH correspond une erreur relative importante sur la concentration des ions H^+ . Dans la pratique, il suffit d'obtenir une valeur approximative pour la résistance d'un échantillon à l'acidification. On peut donc se contenter de calculer l'indice C_R de la manière suivante : à un apport assez petit a de HCl , correspond la concentration en ions H^+ égale à H_1 ; à un apport nul correspond évidemment H_p .

$$C_R = \frac{a}{H_1 - H_p}$$

J'ai constaté que les indices C_R variaient beaucoup plus, suivant les échantillons de sols, que les indices C_pH correspondants.

Les valeurs de C_R sont très élevées dans le cas des échantillons calcaires qui évidemment ont le pouvoir de s'opposer très énergiquement à une faible acidification. Elles sont beaucoup plus faibles dans le cas des sols assez acides : ces sols ont parfois un pouvoir tampon élevé, mais ce pouvoir n'est effectif que pour les pH voisins de pK le plus souvent inférieur à pH_p .

Valeur des indices de contrainte vis-à-vis d'une très faible acidification		
échantillons	C_R	C_pH
Mesnil	50.10^3	10.10^{-3}
Quiberon	15.10^3	5.10^{-3}
Danemark	15.10^3	5.10^{-3}
Miramont	15.10^3	5.10^{-3}
Cheney	5.10^3	12.10^{-3}
Brinon	1.10^3	5.10^{-3}
Mondonville	$0,015.10^3$	5.10^{-3}

On peut concevoir que l'indice C_R d'échantillons très acides soit plus élevé que celui des échantillons peu acides car dans les conditions naturelles ces échantillons ont un pouvoir tampon quasi maximum. Les indices C_R des échantillons neutres ont des valeurs intermédiaires, d'ailleurs très variables suivant les sols, les critères relatifs aux échantillons légèrement calcaires ou riches en colloïdes étant supérieurs à ceux relatifs aux sols dépourvus de calcaire ou pauvres en colloïdes.

Les indications fournies par les indices C_R sont donc conformes à l'expérience agricole la plus courante, alors que celles fournies par les indices C_{pH} conduisaient parfois à des contradictions.

Le calcaire paraît donc être le constituant des sols qui s'oppose le plus énergiquement à une légère acidification. Mais il est évident que cette aptitude dépend non seulement de la teneur en calcaire, mais de la qualité du calcaire (finesse et nature minéralogique). D'autre part, même dans le cas des sols très calcaires, on ne peut pas à priori négliger le rôle tampon des colloïdes. J'ai remarqué que les échantillons se classent dans un ordre différent suivant qu'on les range d'après leur teneur en $CO_3 Ca$ ou d'après les valeurs de C_R . Ainsi l'échantillon Quiberon, sable à 40 % de calcaire grossier fournit le même indice C_R que l'échantillon argileux Longjumeau à 2% de calcaire. Notons, enfin que les indices C_{pH} et C_R ne sont pas mathématiquement indépendants, en effet :

$$C_R = d \cdot \frac{(HCl)}{dH} = \frac{d(HCl)}{-dpH} \times \frac{d(-pH)}{d(H)}$$

On a donc :

$C_R = C_{pH} \frac{\log e}{H_p}$, e étant la base des logarithmes népériens. Pour un échantillon donné C_R dépend

donc à la fois de C_pH et de H_p . C_pH indice mesuré dans une représentation graphique semi-logarithmique est un indice absolu indépendant de l'échelle relative des acidités propres des sols. Par contre C_R dépend explicitement de H_p , donc du pH propre du sol. Je me propose de mesurer la contrainte du sol en place à l'égard d'une acidification locale très faible par la valeur de C_R .

C H A P I T R E I V

VARIATIONS DU pH AU VOISINAGE IMMEDIAT DES RACINES

En ce qui concerne le pH, le sol possède deux sortes d'hétérogénéité :

1°- une macrohétérogénéité (41) on constate des différences parfois importantes entre les pH d'échantillons de sols prélevés en des points d'une même pièce de terre espacés de quelques mètres.

2°- une microhétérogénéité : FROMAGEOT (64) a indiqué que sur une surface de $0,2m^2$, on trouvait des écarts supérieurs à une unité pH et a montré que les valeurs expérimentales se groupaient autour d'une valeur moyenne, désignée habituellement par pH de l'échantillon.

Les écarts constatés ont évidemment des causes multiples :

1°- hétérogénéité de la structure physico-chimique du sol : inégales répartitions du calcaire, des colloïdes, des engrais et amendements apportés au sol.

2°- hétérogénéité des facteurs physiques d'origine externe souvent fonction de l'hétérogénéité physico-chimique : variations locales de l'humidité, de la température...

3°- hétérogénéité des facteurs biologiques : variations locales de la densité de la vie microbienne produisant du CO_2 , synthétisant et dégradant des acides organiques; absorption des éléments au voisinage des racines équivalant à un échange entre les éléments absorbés et des ions H^+ excrétés par la racine (cf. chapitre I de la 2ème partie).

Je me propose d'utiliser ma technique de mesure du pH du sol en vue d'étudier les variations locales du pH au voisinage des racines.

On a rarement tenté de mesurer l'intensité de l'acidification du sol au niveau des racines pendant les périodes actives de végétation. En France, CHAMINADE (26) a effectué de telles déterminations et a constaté que le pH des portions de terre au contact immédiat des racines était différent du pH moyen de l'échantillon de sol : il y a en général acidification au voisinage des racines de la plupart des espèces cultivées, cependant l'orge tendrait à alcaliniser le sol.

J'ai repris les expériences de cet auteur en utilisant la méthode de mesure du pH exposée précédemment.

a) D'importantes mottes de terre adhérant aux racines de plantes cultivées en champ ont été prélevées. On a séparé la partie de la terre qui adhère le moins fortement aux racines, puis on a récolté celle qui forme une gaine autour du chevelu radiculaire. On détermine ensuite le pH des 2 portions sans effectuer de dessiccation : je n'ai alors constaté aucune différence entre le pH de la portion provenant du voisinage des racines et le pH de l'autre portion.

Il existe dans le sol en place de nombreuses causes possibles de variations locales de pH : 2 mottes voisines peuvent présenter des taux d'humidité très différents et cette hétérogénéité physique peut masquer l'effet des facteurs biochimiques.

Dans le but d'éliminer autant que possible de telles causes d'erreurs, j'ai adopté la technique suivante :

Les échantillons de sols, d'abord séchés et tamisés, sont réhumectés jusqu'à un taux d'humidité compris entre 15 et 20 p.100, puis introduits dans les bécjers. On y sème soit du blé, soit de l'avoine, soit de l'orge qu'on cultive pendant une quinzaine de jours, le taux d'humidité des échantillons étant maintenu aussi constant que possible. Les cultures sont ensuite dépotées, la terre adhérant aux racines est séparée du restant de l'échantillon. Les 2 fractions de terre sont séchées à la température du laboratoire, puis on en détermine le pH. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

	Culture	pH KCl - moyenne de 5 mesures		différences
		gainés radiculaires	zones extra radiculaires	
Quimper	blé	6,15	6,25	0,1
	avoine	6,1	6,3	0,2
	orge	6,1	6,3	0,2
Cheny	blé	6,2	6,3	0,1
	orge	6,05	6,3	0,25
Longjumeau	blé	7,3	7,4	0,1

Il existe donc une faible différence entre les pH KCl des zones radiculaires et des zones extraradiculaires :
pour le blé, l'avoine et l'orge, on constate une très légère acidification au voisinage immédiat des racines (acidification de l'ordre de 0,1 à 0,25 unités pH).

J'ai constaté qu'il existe des différences sensiblement égales entre les pH des suspensions dans l'eau. Si on admet que l'écart type σ' des séries de mesures est égal à 0,1 ($\sigma' = \sigma$ calculé précédemment pour le pH de l'échantillon Cheny), l'erreur type sur la différence entre les pH des zones radiculaires et extra-radiculaires est égal à $\sigma' \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}}$ ($n_1 = n_2 = 5$). On trouve $\sigma = 0.07$

Les différences expérimentales comprises entre 0,1 et 0.25 unités pH sont donc approximativement égales au double de l'erreur type, autrement dit, elles sont à peine significatives.

Les différences que j'ai constatées sont plus petites que celles constatées par CHAMINADE qui parfois atteignaient 0,5 unités pH. D'autre part, les racines de blé, d'avoine et d'orge auraient des pouvoirs acidifiants d'intensité très voisine.

Si on envisage que son effet sur le pH, l'action radiculaire est très faible. Cependant, en se reportant aux courbes de titrage, on constatera que les différences résultant du voisinage des racines sont approximativement égales à celles de l'apport d'un milliequivalent de HCl dans le système constitué par 10 g. de sol et 10 cm³ d'une solution $\frac{N}{50}$ de ClK. L'action acidifiante des racines est donc loin d'être négligeable et il ne convient pas d'en minimiser l'importance en ce qui concerne la mobilisation des éléments utiles aux végétaux. En voici un exemple : (échantillon Cheny, orge) :

Supposons que le déplacement par les ions H^+ d'un élément M adsorbé sur les colloïdes suive la loi de FREUNDLICH $M = K / H^m$. L'expérience montre que pour les cations Ca et Mg m est inférieur ou égal à 0,3 (dans le cas de sols non calcaires). Prenons $m = 0,2$ on a donc

$M = k H^{1/5}$, d'où en différentiant les 2

membres $\frac{\Delta M}{M} = \frac{1}{5} \frac{\Delta H}{H}$;

comme $H_p = 10^{-6,3}$ on a $H = 1,0^{-6,1} - 10^{-6,3}$,

on a $\frac{\Delta M}{M} \neq 0,1$; l'acidification ΔH très

faible aurait donc pour effet d'accroître la quantité de l'élément M mobilisée par les ions H^+ du dixième environ de sa valeur initiale.

TROISIEME PARTIE

C H A P I T R E I

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES METHODES CHIMIQUES D'EXTRACTION DES ELEMENTS CONSIDERES COMME ASSIMILABLES PAR LES VEGETAUX

A/- METHODES D'UTILISATION GENERALE -

Les techniques actuelles d'analyse du sol ont surtout pour but d'évaluer les réserves assimilables par les végétaux : réserves facilement utilisables d'une part et réserves mobilisables à échéance plus ou moins lointaine d'autre part. Les méthodes préconisées en vue de l'appréciation des quantités de macroéléments utiles aux végétaux sont très variées.

Il a paru légitime de considérer comme assimilables les éléments qui se trouvent à l'état d'ions dans la solution du sol. C'est pourquoi on s'est d'abord efforcé d'extraire cette solution sans la dénaturer (142, 144). Mais les difficultés qu'ont rencontrées les chimistes pour réaliser cette opération les ont rapidement incités à orienter leurs recherches dans des directions un peu différentes.

Ainsi SCHLOESING fils (145) a montré que, dans certaines conditions, la concentration d'un extrait de sol par l'eau avait une concentration en P identique à celle

de la solution du sol et que l'analyse de cette dernière pouvait être remplacée par celle de l'extrait aqueux.

C'est vers cette époque que l'attention a été attirée sur le rôle d'une acidification locale de la rhizosphère dans le passage du sol aux racines des éléments utiles aux végétaux. On a tenté de mesurer l'acidité du suc radiculaire pour se faire une idée plus nette de l'intensité des moyens d'action mis en oeuvre par les végétaux pour puiser leurs aliments dans le sol. Ces recherches ont conduit les expérimentateurs à adopter tel réactif acide pour extraire les éléments assimilables et le choix a été fixé par le souci de reproduire le plus fidèlement possible l'action des racines : DYER (1894) (53) ayant constaté que l'acidité du suc radiculaire était sensiblement égale à celle d'une solution d'acide citrique à 1 % a proposé pour extraire du sol le P assimilable d'utiliser une solution d'acide citrique à 1 %. DEHERAIN (40) a proposé l'emploi de solutions d'acide acétique, puis beaucoup plus tard (1932-40), EGNER (54, 55), celui de l'acide lactique. A l'usage de solutions d'acides organiques, de nombreux auteurs ont préféré celui de l'eau chargée d'acide carbonique qui est vraisemblablement l'un des dissolvants naturels (39, 47, 134). Les techniques qui emploient des acides forts dilués ne s'écartent pas des précédentes bien que leurs auteurs n'aient pas paru se soucier à l'origine d'imiter les conditions naturelles de l'extraction. On sait en effet que l'acide nitrique qui, en solution diluée, constitue le réactif proposé par SCHLOESING (146) pour solubiliser le P assimilable est le résultat de la nitrification, que l'acide sulfurique préconisé par TRUOG (160) est le résultat de l'oxydation microbiologique des sulfures du sol.

Les méthodes précédentes à l'acide citrique et aux acides fort dilués ont été très utilisées. Elles permettent d'obtenir des résultats analytiques souvent en accord avec l'expérimentation agricole quand leur emploi

est raisonné et leur domaine de validité strictement respecté. Elles présentent cependant des inconvénients théoriques et pratiques. En effet.

1°- dans les conditions naturelles, en raison du pouvoir que possède le sol de s'opposer à une acidification importante, la solubilisation des principes fertilisants est le résultat d'une tendance à l'acidification bien plus que celui d'une acidification véritable, et c'est pourquoi l'action des réactifs acides utilisés au laboratoire paraît beaucoup plus énergique que celle des racines.

2°- Les techniques précédentes sont généralement longues et leur emploi très fastidieux pour des analyses en série.

L'hypothèse suivant laquelle la solution du sol serait la source immédiate, sinon unique, des aliments des végétaux, C excepté, a dû être complétée à mesure que le mécanisme des phénomènes d'échange de bases était mieux connu. Les travaux récents, notamment ceux utilisant les isotopes radioactifs, ont précisé la nature exacte des équilibres dynamiques existant entre les solutions des sols, les réserves minérales peu solubles et les cations adsorbés sur les colloïdes et l'importance de la notion de cations échangeables s'en est trouvée accrue.

Les techniques classiques d'extraction des bases échangeables sont très diverses. Leur variété trouve son origine dans le souci d'éliminer autant que possible les phénomènes connexes de solubilisation, solubilisation pure et simple et solubilisation par suite de double décomposition, ou dans le soin que les expérimentateurs ont apporté à la correction des résultats quand des phénomènes interférents venaient s'ajouter aux échanges de bases.

Parmi les méthodes applicables à tous les sols, mêmes aux plus calcaires, il convient de citer la technique de HISSINK (70) dont une variante sera décrite au cours de ce travail.

Les techniques qui se proposent la détermination des concentrations critiques d'équilibre témoignent d'un état d'esprit assez voisin.

D'après DEMOLON et BARBIER (43) cette concentration critique d'équilibre en un élément, le P par exemple, concentration d'une solution en présence de laquelle un sol ne fixe, ni ne cède de P, tiendrait compte à la fois de la masse des réserves et du pouvoir de rétention du sol à l'égard de l'élément considéré. L'emploi récent des éléments marqués a permis de déterminer par des mesures de radioactivité les quantités d'éléments échangeables contre eux-mêmes (éléments "autodiffusibles") (BARBIER et coll) (7,9).

Les techniques qui viennent d'être mentionnées sont souvent longues. Comme beaucoup d'entre elles sont empiriques, on a songé à leur substituer d'autres techniques également empiriques, mais d'exécution plus rapide.

Les techniques rapides d'extraction des éléments "assimilables" sont très nombreuses. Malgré toutes les critiques qu'on lui a prodiguées la méthode de MORGAN (1955) (121) est actuellement la méthode rapide la plus répandue. Le réactif d'extraction est un tampon acétate de Na-acide acétique de pH = 4,8 et de concentration élevée en sodium (100 g. acétate de Na cristallisé par litre). MORGAN a proposé deux procédés d'extraction : dans le premier, le contenu d'une cuiller à thé de terre est percolé sur filtre par 10 cm³ de réactif acétique. Dans le 2^e, le même volume de terre est agité pendant une minute avec 10 cm³ du réactif, puis on filtre. Le premier procédé est recommandé pour les sols ayant une faible affinité pour l'eau, le 2^e

pour les sols argileux ou humifères, ayant au contraire une très grande affinité pour l'eau.

BARBIER (3) a ultérieurement (1941) standardisé la seconde technique en proposant de mettre en contact 5 g. de terre avec 10 cm³ de tampon. L'extraction faite, on évalue rapidement la teneur des extraits en éléments grâce à des tests colorés. On peut ainsi diagnostiquer les cas extrêmes avec une netteté suffisante : sols riches ou très riches, sols pauvres ou très pauvres nécessitant un apport d'engrais. PEECH et ENGLISH (131), puis WOLF et ICHISAKA (178) ont tenté d'améliorer la précision de la technique de MORGAN en préconisant :

1°- d'effectuer l'extraction en présence de charbon actif dans le but d'obtenir un filtrat non coloré par des matières humiques.

2°- de remplacer les tests colorés par de véritables dosages électrophotométriques, mais, de ce fait, ces auteurs ont fait disparaître l'un des intérêts de la technique originale, celui d'être utilisable en dehors du laboratoire.

On a souvent comparé les résultats obtenus par la technique rapide à ceux que donne la méthode de SCHLOESING pour essayer de savoir s'il existait une concordance entre les résultats des 2 techniques (116, 126, 95, 46). On a alors remarqué que le rapport $\frac{P \text{ ou } K \text{ MORGAN}}{P \text{ ou } K \text{ SCHLOESING}}$ variait notablement suivant les échantillons et cette constatation a été très souvent portée au débit de la technique de MORGAN. Pourtant il n'était pas logique d'espérer trouver un rapport quantitatif constant entre les teneurs des sols en un élément rapidement solubilisé et les réserves assimilables en raison du comportement très varié des combinaisons chimiques existant dans les différents échantillons et de l'aptitude très diverse des sols à libérer leurs éléments. Il est beaucoup plus logique d'admettre que les

techniques rapides et celles utilisant des extractions de longue durée sont complémentaires, les premières permettant une mesure des quantités d'éléments les plus mobiles et sans doute les plus facilement et rapidement assimilables, les secondes une mesure des réserves du sol dont l'utilisation peut être plus ou moins lointaine. Suivant cette conception, la technique de MORGAN donnerait une mesure simple des quantités rapidement mobilisables par la plante. Si ces conceptions étaient déjà celles de PEECH et ENGLISH (1944) il ne semble pas que MORGAN ait eu à l'origine (1935) d'autre but que de chercher un moyen commode et rapide d'évaluer les quantités d'éléments assimilables. Sous son aspect initial, la technique rapide paraît avoir conduit à un demi-échec, puisque la méthode confirme les résultats culturaux uniquement dans les cas extrêmes de très grande déficience ou de pléthore entraînant une toxicité. Mais grâce à MORGAN s'est imposée une notion pourtant bien naturelle, mais cependant jamais clairement formulée, il y a à peine plus de dix ans : c'est celle de l'évaluation chimique des éléments les plus mobiles dans le sol.

B/- TECHNIQUES USUELLES DE DETERMINATION DU CUIVRE ET DU ZINC ASSIMILABLES.

De nombreuses méthodes chimiques ont été proposées dans le but de mettre en solution les quantités de Cu et de Zn utiles au x végétaux ou tout au moins dans celui d'en obtenir une mesure. On peut bien entendu utiliser les techniques employées pour extraire les macroéléments "assimilables". En fait certaines d'entre elles sont peu employées car les quantités extraites sont très petites et par suite les risques d'erreurs trop importants. On détermine habituellement le Cu et le Zn solubles dans des acides forts dilués et plus rarement le Cu et le Zn "échangeables".

Pour extraire le Cu et le Zn échangeables en présence de sels neutres, on peut utiliser des solutions normales ou décimolaires d'un sel de sodium ou d'ammonium. BERGH (1947) (10) a récemment préconisé la détermination du Zn échangeable en présence d'une solution décimolaire de sulfate de Mg amenée au pH propre du sol par addition de petites quantités de base.

Les travaux plus récents (1950) d'ELGABALY (56) qui a constaté que le Mg et le Zn rétrogradés étaient facilement déplacés respectivement par le Zn et le Mg de solutions neutres ou acides donne une valeur à posteriori à la technique de BERGH.

Dans la technique de SHAW et DEAN (1952) (149a), le sol est mis en contact avec une solution normale d'acétate d'ammonium et une solution de dithizone de titre convenable dans le tétrachlorure de C. Les quantités de Cu et de Zn ainsi extraites à l'état de dithizonates sont très supérieures aux quantités de Cu et de Zn simplement échangeables avec les ions NH_4 , car la présence de la dithizone dans une phase non miscible à l'eau déplace la position des équilibres dans le sens d'une solubilisation plus intense.

Les réactifs d'extraction acides sont très variés : solutions diluées d'acides forts : $\text{Cl H } \frac{\text{N}}{10}$ (WEAR et SOMMER) (169), $\text{Cl H } \frac{\text{N}}{100}$ (STEENBJERG et BOKEN (153), SO_4H_2 à 2 % (VERMAAT et VAN DER BIE); solutions d'acides faibles, en particulier d'acide acétique (VERMAAT et VAN DER BIE (165). solutions tampons, en particulier tampons acétiques (MORGAN (121); THORNE, LAWS et WALLACE A (157); HIBBARD (69); LYMAN et DEAN (104a)).

On sait actuellement peu de choses sur l'assimilabilité des divers composés cuivriques et zinciques des sols. On a constaté que les facteurs qui favorisent l'adsorption, la rétrogradation et la précipitation de ces métaux diminuent la fraction assimilable de Cu et de Zn des sols (forte

teneur en humus, en calcaire, en phosphates). On a montré d'autre part que le Cu et le Zn des combinaisons peu solubles dans l'eau, mais solubles dans les acides dilués sont utilisés par les végétaux lorsque ces combinaisons se trouvent dans un état minéralogique convenable et surtout lorsque leur état de finesse est très grand (STEENBJERG) (152). Ce serait donc par l'usage de réactifs faiblement acides qu'on peut obtenir une mesure exacte des quantités assimilables. Cette constatation confère à postériori de la valeur à la technique rapide de MORGAN, lorsqu'il s'agit d'apprécier le Cu et le Zn mobiles du sol. (121).

C/- DISCUSSION

On dispose actuellement de trois groupes de techniques chimiques pour apprécier la fertilité minérale du sol.

1°- celles qui, utilisant des réactifs relativement énergiques, permettent de déterminer les réserves assimilables potentielles du sol : méthode de SCHLOESING, méthode citrique par exemple.

2°- celles qui, employant des réactifs très faibles, fournissent seulement une mesure des quantités immédiatement assimilables : extraction de la solution du sol, extraction par l'eau pure.

3°- celles qui, utilisant des réactifs de force moyenne, pendant une durée plus ou moins grande, participent à la fois de l'un et de l'autre des groupes précédents, et de ce fait, donnent des renseignements plus complexes : détermination des éléments échangeables, des constantes critiques d'équilibre, méthodes utilisant des solutions tamponnées d'acide faible, techniques rapides.

La notion de fertilité minérale dépend évidemment de nombreux facteurs, parmi lesquels figurent bien entendu la quantité de réserves assimilables potentielles, la quantité d'élément actuellement disponible, la vitesse avec laquelle les réserves assimilables potentielles peuvent être mobilisées en vue de maintenir constant le niveau de la quantité actuellement disponible.

Les techniques du 1er groupe fournissent des renseignements sur les réserves assimilables potentielles, leur intérêt est d'ordre statique; celles du 2° groupe permettent d'obtenir des renseignements d'ordre dynamique; quant à celles du 3° groupe, leur intérêt est à la fois d'ordre statique, dynamique et cinétique.

Aucune des techniques précédentes ne donne à elle seule de renseignements suffisants pour apprécier la fertilité minérale du sol, mais les techniques appartenant à des groupes différents se complètent. Cependant la nature exacte des indications fournies n'est pas en général connue d'une manière suffisamment précise : c'est pourquoi, malgré le nombre important des travaux consacrés à la connaissance des quantités assimilables, il paraissait intéressant d'entreprendre dans un but pratique l'étude chimique de la solubilisation des éléments du sol.

CHAPITRE II

ESSAI D'ESTIMATION CHIMIQUE DE LA FERTILITE ACTUELLE DU SOL

Le schéma proposé en vue d'expliquer l'absorption des éléments utiles aux végétaux conduit à considérer comme actuellement assimilables par les plantes les quantités d'éléments solubilisées par un tampon acétique dont la concentration en cations échangeables et le pH sont voisins de ceux de la solution du sol.

Or la concentration de la solution du sol est le plus souvent un peu inférieure ou égale à $\frac{N}{50}$. Le tracé des courbes de solubilisation C_{50} , L_{50} , D_{50} (représentant les résultats d'extractions par des tampons N) permet de déterminer, par interpolation ou extrapolation⁵⁰, ces quantités auxquelles il semble logique d'attribuer la valeur d'un critère de solubilisation. (1er critère ou Mp)

Dans le cas des sols calcaires ou neutres, et quel que soit le sol, pour le potassium, elles sont approximativement égales à celles solubilisées par le tampon de pH = 7. Mais pour Ca, Mg, P, Cu et Zn dans le cas des sols acides, elles peuvent au contraire être très supérieures aux quantités solubilisées par le tampon neutre. Ainsi :

Comparaison des quantités actuellement assimilables aux quantités solubilisées à pH 7.				
	P actuel. ^t assimil.	P pH7	Ca actuel. ^t assimil.	Ca pH.7
Longjumeau (pHp 7,4)	20 mg	20	800	800
Brinon (pHp 6,3)	10	5	600	500
Bièvre (pHp 5)	15	7	-	-
Mondonville (pH 5,7)	-	-	230	160

En ce qui concerne Ca, Mg et K, les valeurs de ce premier critère sont, pour les échantillons étudiés, échelonnées de 200 à 1500 mg par kg pour Ca, de 15 à 40 mg pour Mg, de 30 à 500 mg pour K. Les valeurs relatives au phosphore sont beaucoup plus petites et parfois difficiles à déterminer (3 à 50 mg par kg); celles relatives au Cu et au Zn sont également très petites (inférieures à 0,5 mg par kg).

Il est intéressant de comparer ces valeurs aux quantités d'éléments annuellement exportées par les récoltes : dans le cas du Ca, du Mg et du K, l'indice de solubilisation est certainement supérieur aux quantités prélevées en un an par une bonne récolte de blé; mais l'indice relatif au P peut parfois être inférieur à ces quantités. En ce qui concerne le Cu et le Zn, la comparaison est actuellement difficile, car les quantités exportées ne paraissent pas avoir été, à ce jour, systématiquement évaluées.

Le tableau suivant fait état de données bibliographiques variées (42, 78, 59) et ne peut avoir qu'une valeur indicative, car :

1°- les nombres mesurant le critère de solubilisation sont variables suivant les échantillons de sols.

2°- les quantités d'éléments absorbés par les cultures sont susceptibles de nombreuses fluctuations en fonction des espèces, des variétés, de la nature du sol et des conditions physiques extérieures.

Comparaison entre les quantités actuellement disponibles (1er critère) et les poids d'éléments prélevés annuellement par une récolte moyenne de blé (poids estimés d'après DEMOLON et des observations récentes des Stations agronomiques).

Valeurs du 1er critère converties en kg d'élément par ha.		Quantités exportées en kg/ha/an.
éch. Longjumeau (argilo- calc.)	éch. Cheny (argileux, acide)	
Ca 5000	2500	35
Mg 250	90	20
K 3000	400	100
P 135	12	25
Cu 1,5	0,6	0,1
Zn 3	3	0,1

Il est évident à priori que le critère de solubilisation a des valeurs extrêmement différentes suivant l'échantillon de sol. Le tableau suivant donne une idée de l'amplitude des variations observées.

Valeurs du 1er critère de solubilisation (en mg/kg terre).

échantillons	pHp	Ca	Mg	K	P	Cu	Zn
Quiberon	7,5	1500	25	-	70	0,25	0,4
Longjumeau	7,4	800	40	520	20	0,3	0,5
Miramont	7,5					0,1	0,2
Brinon	6,3	600	20	150	10		
Cheney	6,3	400	15	65	2	0,1	0,5
Mondonville	5,7	230	20	-	1	0,2	0,5

A l'indice d'ordre statique qui vient d'être dégagé, il convient d'en ajouter un autre, donnant des renseignements d'un ordre différent : on peut en effet penser qu'un sol devra être d'autant plus apte à céder ses éléments à une plante qu'une très faible acidification, à partir du pH propre du sol, sera susceptible de mobiliser un plus grand supplément d'élément. Il paraît donc naturel que l'effet différentiel ΔM d'une très faible variation ΔH de la concentration en ions H^+ des solutions extrac- tives à partir de H_p , concentration en ions H correspon- dant à pH_p , mesure l'aptitude des différents sols à libérer leurs éléments fertilisants sous l'effet d'une très faible acidification au voisinage des racines.

Or, cet effet différentiel ΔM est, au moins en principe, aisé à déterminer puisqu'il est mesuré par la valeur t_H de la pente de la tangente à la courbe D_{50} au point P d'abscisses H_p .

Remarquons d'abord que ΔM est nul en ce qui concerne le potassium, puisque les quantités solubilisées par les tampons $\frac{N}{50}$ sont indépendantes du pH.

L'évaluation graphique de la pente t_H est, en fait, souvent difficile, car elle suppose le tracé précis des courbes D_{50} au voisinage du point P. Or, l'arc utile des courbes D_{50} , celui dont les abscisses sont voisines

de H_p , ne peut pas être déterminé avec une précision suffisante : puisque les concentrations en ions H sont nécessairement mesurées par l'intermédiaire de leur colog, le pH, ou d'une force électromotrice, elle-même fonction linéaire du pH, les erreurs relatives commises sur les concentrations en H^+ sont parfois très grandes. Il n'est heureusement pas nécessaire de connaître t_H avec précision. Il suffit en général de déterminer l'ordre de grandeur de cet indice par un calcul approché ou, ce qui est équivalent, par une évaluation graphique rapide : celle-ci consistera à confondre tangente et sécante découpant une corde suffisamment petite sur la courbe.

L'expérience montre, ce qui d'ailleurs était évident, que l'indice t_H est très variable suivant les échantillons de sols. On remarquera également que le 1er critère, M_p , et le 2e, t_H , varient d'un échantillon à l'autre d'une manière quasi-indépendante.

Ainsi en ce qui concerne le magnésium :

M_p peut être moyen et t_H très faible : Exemple : Mondonville

$$M_p = 20, t_H \neq 3.10^5$$

M_p peut être faible et t_H relativement grand. Ex : "Danemark"

$$M_p = 20, t_H \neq 10^8$$

M_p et t_H peuvent être simultanément très faibles ou simultanément élevés. Ex : Longjumeau $M_p = 40, t_H \geq 10^7$

L'indépendance constatée entre les valeurs, M_p , du 1er critère et celles, t_H , du 2e, mérite d'être soulignée, car ce résultat a une interprétation agronomique simple : on conçoit aisément que l'aptitude d'un sol à subvenir aux besoins des végétaux dépende et des quantités actuellement disponibles mesurées par M_p et du supplément facilement et immédiatement mobilisable, proportionnel à

t_H , et que ces facteurs puissent intervenir indépendamment l'un de l'autre. Ainsi un sol doit être considéré comme pauvre en un élément donné lorsque M_p est très petit, t_H pouvant être moyen, ou bien lorsque t_H est très faible, M_p pouvant être moyen.

Les variations de ces deux critères suivant les échantillons ont évidemment pour cause la nature variée des combinaisons minérales présentes dans les sols. Ainsi $(M_p)_{Ca}$ doit être plus élevé dans le cas d'un sol calcaire que dans le cas d'un sol acide. De même $(t_H)_{Ca}$ doit être relativement beaucoup plus grand dans le cas des sols calcaires ou argilo-calcaires que dans le cas des autres échantillons. Il en devrait être de même en ce qui concerne le P, puisque, dans les sols français, les ions phosphatés aisément solubilisables par les ions H^+ sont liés aux ions échangeables, en particulier aux ions Ca.

Mais en ce qui concerne le Cu et le Zn, les résultats ne peuvent pas être prévus, car la présence de calcaire n'est pas à priori un facteur important de l'état de ces éléments dans les sols. De même, les données bibliographiques concernant K ne permettaient pas de prévoir une valeur nulle pour t_H dans les cas d'extractions par les tampons $\frac{N}{50}$. On constatera d'ailleurs que, même pour le calcium, la teneur du sol en calcaire ne fixe pas t_H d'une manière absolue; la qualité du calcaire (finesse et forme minéralogique) doit intervenir : ainsi pour 2 échantillons dont les teneurs en calcaire sont égales (échantillons Quiberon et Mesnil à 40 % de $CO_3 Ca$) les valeurs de t_H sont assez différentes : $2000 \cdot 10^7$ pour Mesnil, $700 \cdot 10^7$ pour Quiberon. La valeur de t_H est plus petite dans le cas de l'échantillon Quiberon dont le calcaire est grossier que dans le cas de l'échantillon Mesnil dont le calcaire est beaucoup plus divisé. D'autre part, t_H est presque identique, qu'il s'agisse

de l'échantillon Quiberon à 40 % de calcaire ou de l'échantillon Danemark à 15 % de calcaire.

On conçoit que la présence, dans les échantillons, d'une forte proportion de colloïdes capables de fixer le Ca solubilisé préalablement par double décomposition, puisse être une cause de variation pour t_H . Il est en effet possible que le calcaire soit plus facilement attaqué par les ions H^+ que n'est déplacé le Ca échangeable. Dans ce cas, les ions Ca, solubilisés par double décomposition seront en partie réadsorbés par échanges avec des cations fixés par les colloïdes. Puisque, pour le potassium, t_H est nul alors que pour tous les autres éléments étudiés t_H est positif, il semblerait que le potassium ait parmi les aliments des plantes une position défavorable dans la compétition pour l'entrée dans les racines. Or cet élément est absorbé par les végétaux en très grande quantité: il semble donc qu'il y ait contradiction. Cependant, l'expérience agronomique a montré que les plantes cultivées bénéficiaient parfois très rapidement d'un apport d'engrais potassique lorsque, au printemps, la végétation ralentie par un froid tardif "partait" très brusquement dès que les conditions extérieures redevenaient favorables (FRANC DE FERRIERE) (2). On peut émettre l'hypothèse que l'activité biologique intense de la rhizosphère a pour conséquence une acidification locale notable ΔH , dont l'effet est la mobilisation de suppléments importants de Ca, Mg, P. On conçoit que dans ces conditions, à moins d'un apport de potassium, les végétaux puissent souffrir momentanément d'une carence relative en l'élément K.

Dans le cas du Ca, du Mg, du P, et parfois dans celui du Cu et du Zn, les arcs des courbes L_{50} (- pH en abscisses, log M en ordonnées) sont décomposables en 2 segments de droite AB et BC. Le segment AB correspondrait

probablement à la zone de validité de la loi $\log M = \log k - m \text{ pH}$ ou $M = k/H^m$.

En différentiant les 2 membres de cette équation, on obtient $\frac{dM}{M} = m \cdot \frac{d/H/}{/H/}$

L'abscisse - pH_p étant en général comprise entre -7 et $-\text{pH}_B$,

$$\text{on a : } \frac{dM}{M_p} = m \frac{d/H/}{/H_p/} : (a)$$

dans les conditions d'acidité voisines de celle du sol en place, les dérivées logarithmiques de M et de $/H/$ sont donc proportionnelles, le coefficient de proportionnalité étant égal à m . On peut donc considérer m comme un indice de solubilisation qui fournit une mesure de l'effet relatif d'une faible variation relative de l'acidité du sol.

$$\text{Mais d'après (a), on a : } m = \frac{dM}{d/H/} \cdot \frac{H_p}{M_p} \text{ ou}$$

$$m = \frac{t_H / H_p /}{M_p}$$

L'indice m n'est donc pas indépendant des 2 lers indices; sa détermination peut cependant être utile, car sa valeur dépend explicitement de $/H_p/$ et du rapport des 2 lers critères de solubilisation.

C H A P I T R E I I I

ESSAI D'ESTIMATION CHIMIQUE DES RESERVES ASSIMILABLES DU SOL

Les techniques habituellement utilisées pour estimer les réserves "assimilables" du sol - méthode de SCHLOESING, de DYER, de TRUOG ... etc - détermination des bases échangeables, - ont certes donné des résultats souvent en accord avec ceux de l'expérimentation agricole. Cependant, à l'exception de la technique de SCHLOESING qui repose sur une base expérimentale incontestable, les méthodes utilisant, comme réactifs d'extraction, des solutions d'acides forts dilués sont à priori et les interprétations agronomiques auxquelles elles ont donné lieu sont empiriques. Les réactifs qu'elles mettent en jeu sont en général plus énergiques que les moyens naturels de mobilisation dont font usage les végétaux, car, on le sait, le pouvoir tampon des colloïdes et le pouvoir neutralisant du calcaire restreignent l'importance quantitative de l'acidification qui devrait résulter de la production d'ions H^+ dans la rhizosphère. Aussi est-il très difficile, sinon impossible, de prévoir si les quantités solubilisées par un réactif acide représentent des réserves utilisables à échéance prochaine ou bien des réserves potentielles dont l'utilisation est relativement très éloignée.

Dans les techniques de détermination des bases échangeables, on a eu le souci constant d'éviter les solubilisations par double décomposition. Pourtant, il est bien probable que les quantités facilement mobilisées par suite de phénomènes de double décomposition auxquels participent les ions H^+ sont assimilables au même titre que les quantités échangeables au sens strict.

Toutes ces techniques ne donnent, d'autre part, aucun renseignement sur la vitesse avec laquelle le sol peut céder à la plante une partie de ses réserves. Or l'intensité de l'absorption des éléments utiles aux plantes, au moins à certaines époques de la végétation, montre l'importance de l'aptitude du sol à céder ces éléments avec une vitesse suffisante, le développement de la plante pouvant être limité par cette vitesse.

Les techniques usuelles donnent donc des renseignements très incomplets.

Si on admet le rôle prépondérant des ions H^+ dans la mobilisation des éléments par les végétaux, on admettra également que les quantités solubilisées par un réactif d'acidité convenable fournissent une mesure des quantités assimilables. Comme le stock d'éléments échangeables en présence de cations alcalins est considéré comme assimilable à échéance moyenne, il m'a paru souhaitable d'utiliser, en vue de déterminer les réserves assimilables, des réactifs concentrés en ions alcalins échangeables, capables de solubiliser par échange une grande partie des cations adsorbés.

J'ai donc été conduit à proposer la définition suivante des réserves assimilables : quantités d'éléments solubilisées par un tampon acétique de concentration normale en cations alcalins et de pH moyennement acide. Le problème essentiel réside donc dans le choix du pH du réactif d'extraction. Sa solution nécessite un nouvel examen des résultats exposés dans la première partie de mon mémoire et des courbes C_1 , L_1 , D_1 relatives aux extractions par les tampons N.

Dans le cas du Ca et du Mg des échantillons calcaires, dans ceux du P, du Cu et du Zn, les courbes C_1 ($\log H = -pH$ en abscisses, M en ordonnées) présentent en général un palier dès que le pH des extraits est inférieur à 4,3. A partir de ce pH, l'efficacité d'une baisse de pH est très faible, comparée à l'efficacité d'une même variation de pH à partir d'une valeur voisine de pK , pH correspondant au point d'inflexion : un tampon dont le pH est inférieur ou égal à 4,3 extrait donc la quasi totalité des éléments facilement solubilisables par les tampons N ; l'excédent relativement faible d'éléments solubilisables par un tampon N de pH plus acide provient de formes évidemment beaucoup moins mobiles sous l'action des ions H^+ et par suite peu assimilables. Cette constatation incite à définir la réserve assimilable en Ca, Mg des sols calcaires, en P, Cu et Zn comme les quantités de ces éléments extraites par le tampon N dont le pH est égal ou un peu inférieur à 4,3.

Les courbes D_1 correspondant aux courbes C_1 précédentes (tracées dans le système de coordonnées : $/H/$ en abscisses - M en ordonnées) présentent, elles aussi, un palier pour des concentrations en H^+ suffisamment élevées, mais le palier des courbes D_1 est beaucoup plus net que celui des courbes C_1 . L'effet différentiel ΔM d'une faible augmentation ΔH de la concentration en ions H^+ à partir d'une concentration $/H_0/$ diminue constamment quand $/H_0/$ augmente, cet effet est quasi nul dès que $/H_0/$ est inférieur à $10^{-4,8}$. Si on admet que la mobilité des combinaisons du sol vis-à-vis des ions H^+ des solutions fournit une mesure de l'assimilabilité de ces combinaisons par les racines, on conçoit qu'un tampon de pH inférieur ou égal à 4,8 ($/H/ \geq 10^{-4,8}$) extraie la presque totalité des réserves assimilables : il paraît donc légitime de définir comme assimilables, les quantités solubilisées par un tampon N de pH légèrement inférieur à 4,8.

Les courbes L_1 ($\log H = - pH$ en abscisses, $\log M$ en ordonnées) sont souvent décomposables en 2 segments de droites AB et BC ou en 2 arcs de courbes AB et BC se raccordant en B par un arc de forte courbure; la pente moyenne m' de BC est inférieure à celle de AB. Suivant une hypothèse déjà formulée (1ère partie, chapitre 4), cette décomposition graphique permettrait de distinguer entre les formes les plus mobiles, extractibles par les tampons de pH supérieurs à pH_B et les formes les plus stables, extractibles en partie par les tampons plus acides. Suivant cette conception, les réserves assimilables seraient les quantités extraites par le tampon N de pH égal à pH_B . Dans le cas du Ca et du Mg des sols calcaires, pH_B est supérieur ou égal à 5 ; dans celui du Cu et du Zn, pH_B est, en dépit de variations individuelles, assez voisin de 4,6; dans le cas du P, pH_B est compris entre 5 et 5,5.

Ce que l'on désire obtenir dans la pratique, c'est une mesure approximative des réserves assimilables; il semble donc qu'on puisse se limiter à déterminer un indice fournissant une valeur intermédiaire parmi celles qui résulteraient des définitions précédentes. C'est pourquoi je propose pour les réserves assimilables la définition expérimentale suivante : les réserves assimilables sont mesurées par les quantités d'éléments solubilisées par le tampon de pH = 4,8 de concentration moléculaire M en acétate alcalin après un contact de 1 h. avec le sol, le rapport $\frac{\text{solution (cm}^3\text{)}}{\text{sol (g)}}$ étant égal à 10.

Cette définition s'étend aux cas du Ca et du Mg des sols non calcaires et à celui du K, mais cette extension ne repose évidemment sur aucune base expérimentale puisque les courbes C_1 , L_1 , D_1 correspondantes sont pratiquement des parallèles à l'axe des abscisses. De même, on conviendra d'adopter la même définition lorsque les courbes L_1 sont linéaires.

Les tracés des courbes C_{50} , L_{50} , D_{50} représentant les résultats des extractions par des tampons de concentration moléculaire en acétate égale à $\frac{M}{50}$ ont très souvent les mêmes particularités que celui des courbes C_1 , L_1 et D_1 et, par suite, permettraient de définir des indices analogues. Mais en ce qui concerne les courbes C_{50} , L_{50} et D_{50} , les paliers sont obtenus pour des valeurs parfois très différentes des pH des extraits : aussi est-il impossible de proposer une seule définition pour les réserves assimilables. Ceci constitue évidemment un inconvénient d'ordre pratique, car, pour des analyses en série, il est commode d'utiliser un réactif déterminé quel que soit le sol à analyser et quel que soit l'élément alors que la détermination des réserves assimilables grâce aux tampons $\frac{N}{50}$ nécessiterait le tracé complet des courbes de solubilisation, c'est-à-dire l'emploi de réactifs d'extraction variés. D'autre part, les ions échangeables d'un tampon acide $\frac{N}{50}$ répartissent leur action entre des phénomènes d'échange et des phénomènes de double décomposition : un tel réactif, même relativement très acide ($pH < 3$) peut donc ne pas extraire la totalité des cations adsorbés qui, très probablement, font partie des réserves utilisables par les végétaux. Cependant le tracé complet des courbes C_{50} , D_{50} et L_{50} peut apporter de très utiles renseignements, auxquels il sera souhaitable de faire appel, lorsque les critères précédents se révèlent insuffisants. L'intérêt essentiel de ces courbes est que leur tracé dépend plus de l'échantillon de sol et de l'élément étudié que celui des courbes C_1 , D_1 et L_1 : par suite une technique basée sur l'examen des résultats des extractions par les tampons $\frac{N}{50}$ paraît plus souple que la technique précédente.

C'est au voisinage de $pH = pk$ qu'une variation $-\Delta pH$ du pH des extraits entraîne la plus grande variation ΔM des quantités solubilisées. Le point d'inflexion I est en quelque sorte le point critique de mobilisation

des réserves assimilables. On conçoit que ces réserves soient d'autant plus accessibles à l'action radiculaire que l'écart $pH_p - pk$ entre le pH propre du sol et le pk est plus petit. On constatera que la différence $pH_p - pk$ mesurée sur les courbes C_{50} est très variable suivant l'échantillon de sol, notamment en ce qui concerne le cuivre et le zinc : Ainsi, :

pour le Cu : éch. Longjumeau $pH_p - pk = 3,3$
 éch. Quiberon $pH_p - pk = 2,6$
 éch. Cheny $pH_p - pk = 3,8$

pour le Zn : éch. Quiberon $pH_p - pk = 2,2$
 éch. Longjumeau $pH_p - pk = 2,8$
 éch. Miramont $pH_p - pk = 3,8$

Le zinc de l'échantillon Quiberon serait plus aisément assimilable que celui de l'échantillon Miramont, le cuivre de l'échantillon Quiberon le serait plus également que celui de l'échantillon Cheny. Pourtant la différence $pH_p - pk$ ne paraît pas fournir à elle seule une mesure fidèle du degré de potentialité des réserves assimilables : en effet, un écart d'une valeur donnée représente, pour les racines, un handicap d'autant plus important que la résistance du sol à une acidification est plus grande. En ce qui concerne Cu par exemple, l'indice de contrainte C_R de l'échantillon acide Cheny étant considérablement plus petit que celui de l'échantillon calcaire Quiberon, la différence $pH_p - pk$ peut être plus facilement comblée dans le 1er cas que dans le 2e.

La différence $pH_p - pH_B$ fournit des renseignements du même ordre que ceux donnés par $pH_p - pk$; mais le point B étant un point singulier "provoqué", la détermination de $pH_p - pH_B$ est moins précise que celle de $pH_p - pk$.

De nombreux auteurs ont attiré l'attention sur l'intensité avec laquelle les plantes puisent, à certaines époques de leur cycle végétatif, les éléments qui leur sont utiles. Le sol doit donc être en mesure de fournir les aliments des végétaux avec une vitesse suffisante. Cette aptitude du sol dépend évidemment de la facilité avec laquelle les ions H^+ mobilisent les éléments. Elle peut être appréciée par la valeur t_H de la pente des courbes D ($/H/^{+}$ en abscisses, M en ordonnées) au point d'abscisse $/H_p/$ (2e critère de solubilisation); mais il était souhaitable de chercher une mesure de la mobilité des réserves du sol qui dépende explicitement de la notion de temps.

On sait (cf chapitre 5, 1ère partie), que les quantités solubilisées de chacun des éléments augmentent rapidement quand augmente la durée du contact entre la solution et l'échantillon de sol. J'ai alors constaté que le rapport R de la quantité extraite après un contact de $\frac{1}{2}$ minute à la quantité extraite après un contact de 1 h. variait d'un échantillon à l'autre moins qu'on aurait pu le prévoir. Il serait donc intéressant de modifier la technique des extractions de courte durée de façon à obtenir des variations plus importantes pour R .

En abaissant le rapport entre le volume des solutions et le poids des échantillons de sol, on doit diminuer la quantité d'élément solubilisée et cela, d'autant plus que l'élément est moins mobile dans le sol. Par suite, si on adopte, pour les extractions rapides seulement, un rapport solution égal à 2, les valeurs du rapport $r = \frac{\text{quantités ext. en 30 s.}}{\text{quantités ext. en 1 h.}}$ doivent varier, d'un échantillon à l'autre, beaucoup plus que le rapport R .

Le mode opératoire que j'ai suivi pour effectuer les extractions rapides est le suivant :

10 ou 20 g de l'échantillon de sol sont agités pendant exactement 30 secondes avec 20 ou 40 cm³ de tampon acétique de concentration M en acétate et de pH : 4,8. On laisse décanter pendant 1 minute exactement, puis on filtre rapidement.

Le rapport r des quantités ainsi extraites aux quantités extraites après un contact de 1 h., c'est-à-dire aux réserves assimilables, est, pour un échantillon donné, très différent suivant l'élément : r est beaucoup plus grand pour Ca, Mg, K que pour P, Cu et Zn. Pour un élément donné r varie, suivant l'échantillon de sol, plus fortement que R, cependant en ce qui concerne Ca, Mg et P tout au moins, r et R paraissent varier dans le même sens.

échantillons	Valeurs du rapport R					
	Ca	Mg	K	P	Cu	Zn
Longjumeau	0.35	0.9	0.9	0.4	0.5	0.5
Brinon	0.6	0.8	1	0.5	-	-
Quiberon	0.4	0.7	1	0.3	0.9	0.8
Mesnil	0.5	0.6	0.8	0.5	-	-
Mondonville	0.5	0.6	0.8	0.5	0.8	0.6
Quimper	-	-	-	-	0.2	0.6
Cheny	0.5	0.7	0.8	-	0.4	0.6

Quantités rapidement solubilisées à pH=4,8 ($\frac{\text{solution}}{\text{sol}} = 2$) et valeurs de r												
échantillons	Ca		Mg		K		P		Cu		Zn	
		r		r		r		r		r		r
Longjumeau	3500	0.35	100	0.6	500	0.9	170	0.2	0.8	0.2	2.8	0.2
Brinon	1500	0.6	35	0.5	150	0.75	20	0.4	-	-	-	-
Quiberon	5000	0.25	90	0.3	15	0.5	40	0.2	1.4	0.7	3.5	0.3
Mesnil	15000	0.15	100	0.3	70	0.5	40	0.3	-	-	-	-
Mondonville	500	0.3	30	0.3	-	-	4	0.3	0.1	0.2	2	0.4
Quimper	-	-	-	-	-	-	-	-	0.25	0.2	2	0.4
Cheny	1000	0.5	50	0.5	80	0.8	-	-	0.5	0.6	1.9	0.6

Les résultats des extractions rapides (solution_{sol} 2) fournissent par eux-mêmes d'utiles renseignements : on admettra sans peine qu'en raison du pH relativement bas du réactif d'extraction et de la brièveté de son contact avec le sol, les quantités solubilisées à pH = 4,8 représentent la fraction la plus mobile de la réserve du sol, fraction que j'ai, par la suite, convenu de désigner par "Réserve mobile".

DISCUSSION : la discussion portera sur les points suivants :

- 1°- Les techniques préconisées sont-elles suffisamment reproductibles ?
- 2°- Dans quelles combinaisons sont inclus les éléments formant la réserve assimilable et la réserve mobile ?
- 3°- Il existe des techniques classiques de détermination des réserves du sol. Il convient donc de confronter les résultats analytiques que j'ai obtenus à ceux des techniques antérieures.

J'envisagerai d'abord le cas de l'indice Réserves assimilables, puis celui de l'indice de mobilité.

I - RESERVES ASSIMILABLES (quantités extraites par le tampon N de pH : 4,8, solution_{sol} = 10, contact de 1 h.)

a)- Reproductibilité des résultats.

J'ai expérimenté la précision de la technique d'extraction dans le cas d'un limon légèrement calcaire, d'une part, (échantillon Longjumeau) et dans celui d'un limon argileux un peu acide (échantillon Cheny), d'autre part. 5 prises d'essai de chacun des échantillons ont été parallèlement agitées avec 5 portions de tampon acétique de pH : 4,8. Les éléments solubilisés ont été dosés dans les filtrats.

Le tableau suivant montre que l'écart individuel par rapport à la moyenne arithmétique est en général inférieur à 10 p. 100, l'erreur type relative étant inférieure à 5 p.100.

Réserves assimilables - précision de la technique d'extraction											
éch. Longjumeau						éch. Cheny					
Ca	Mg	K	P	Cu	Zn	Ca	Mg	K	P	Cu	Zn
10000	170	600	440	3.8	14	2000	100	110	14	0.8	3
11000	190	600	500	4	13	1800	95	100	12	0.7	3.5
9000	180	550	400	3.5	15	2100	105	100	14	0.75	3.3
10000	170	670	450	3.5	12	2100	100	110	14	0.9	2.8
11000	150	600	450	3.8	13	2000	105	120	15	0.8	2.8
800	15	30	42	0.4	1.1	120	4	8	1.1	0.15	0.3
400	7	14	20	0.2	0.5	55	2	4	0.5	0.07	0.15

b)- Nature des réserves assimilables : Je me contenterai de donner ici un bref résumé des résultats des discussions figurant dans la première partie de mon travail.

Il est évident que le Ca et le Mg solubilisés par le tampon de pH : 4.8 proviennent de combinaisons d'adsorption sur les colloïdes et de combinaisons minérales solubles dans les acides faibles, carbonates et phosphates essentiellement. Le potassium extrait a pour origine principale des combinaisons d'adsorption. Quant au P, il proviendrait probablement de combinaisons d'adsorption indirecte de l'ion PO_4H^- par l'intermédiaire du Ca et du Mg échangeables. Le Cu et le Zn formant les réserves assimilables seraient en grande partie engagés dans des complexes de rétrogradation.

c)- Comparaison des résultats de la technique proposée et de ceux des techniques antérieures.

1°- Comparaison : "Réserves assimilables" en Ca, Mg et K - Ca, Mg - K échangeables, dans le cas d'échantillons non calcaires.

J'ai eu l'occasion de vérifier expérimentalement que si on percolait par une solution normale neutre de chlorure de sodium ou d'ammonium une prise d'essai de 10 g de sol convenablement dilué avec du sable de façon à obtenir une vitesse d'écoulement telle qu'on recueille 100 cm³ en 15 ou 20 minutes, on obtient la quasi totalité du Ca, du Mg et du K échangeables dans les 200 premiers cm³ écoulés. Pour déterminer les quantités de Ca, de Mg et de K échangeables, j'ai donc adopté le mode opératoire suivant, inspiré de celui de HISSINK (70) :

On dilue 10 g de sol avec 10 ou 20 g de sable de Fontainebleau, suivant la nature du sol. Le mélange est introduit dans une allonge de verre (diamètre ~~4~~ 4 cm) dont l'extrémité inférieure tronc-conique est garnie de coton hydrophile. La solution déplaçante (solution N neutre de ClNa dans le cas de Ca et de Mg, solution N neutre de ClNH₄ dans celui du K) tombe goutte à goutte dans l'allonge grâce à un siphon de verre. L'écoulement du liquide est rendu uniforme dans toute la section du tube grâce à un tampon de coton hydrophile qui recouvre l'échantillon. On recueille la première portion de 200 cm³ qui contient tout le Ca, tout le Mg et tout le K échangeables et une partie du Ca et du Mg solubilisés grâce à des phénomènes de double décomposition. La 2e portion de 200 cm³ contient uniquement du Ca et du Mg extraits à la suite de doubles décompositions : par différence, on obtient la teneur de l'échantillon en éléments échangeables.

J'ai constaté que, dans le cas de sols peu calcaires, les quantités de Ca, de Mg et de K fournissant une mesure des quantités assimilables étaient approximativement égales aux quantités échangeables déterminées suivant la

technique de HISSINK modifiée. Cependant, dans le cas des échantillons acides, il existe entre les résultats des 2 techniques des différences qui paraissent significatives, les "réserves assimilables" étant un peu inférieures aux quantités échangeables. L'agitation d'un poids donné d'échantillon avec un volume restreint de solution conduit à un équilibre complexe, alors que, dans la technique par percolation, l'élimination progressive de la solution après son passage sur le sol déplace l'équilibre dans un sens favorable à l'élution des cations adsorbés.

échantillons	"Réserves assimilables"			Quantités échangeables		
	Ca	Mg	K	Ca	Mg	K
Longjumeau (2p.100 de Co_3Ca)	10.000	170	600	4000	150	600
Brinon	2.400	65	200	2800	65	220
Chenay	2.000	100	110	2500	125	120
Mondonville	1.400	90	-	2000	90	-

2° - Comparaison entre les "réserves assimilables" en Ca et le Ca du "calcaire actif" dans le cas d'échantillons calcaires :

Dans le cas des échantillons calcaires, le tampon de pH = 4,8 extrait évidemment, outre une grande partie de Ca échangeable, une partie du Ca inclus dans le calcaire. Cependant il importe de remarquer que la réserve assimilable en Ca ne représente en général qu'une fraction assez petite - et d'ailleurs variable suivant les échantillons - du Ca provenant du CO_3Ca total : 30 %, 20 %, 5 % respectivement, en ce qui concerne les échantillons Charente 5, Mesnil et Quiberon.

On s'est souvent attaché à déterminer la fraction "active" du calcaire du sol. La technique de DROUINEAU (51) donne d'utiles renseignements sur le pouvoir chlorosant des sols calcaires. Il m'a donc paru intéressant de comparer, dans le cas des échantillons calcaires, ce que j'ai convenu d'appeler réserve assimilable au Ca correspondant au CO_3Ca actif suivant DROUINEAU. Rappelons d'abord brièvement la technique utilisée par cet expérimentateur : 10 g prélevés d'un échantillon calcaire sont agités pendant 2 h. avec 250 cm³ d'une solution $\frac{N}{5}$ d'oxalate d'ammonium. On filtre, puis on prélève 20 cm³ de liquide clair. On titre au permanganate l'acide oxalique restant, on calcule la quantité de cet acide disparue à la suite d'une précipitation d'oxalate de Ca, puis la quantité de Ca ayant précipité l'acide oxalique. La valeur trouvée mesure par définition le Ca du calcaire actif.

Cette technique présente des inconvénients : l'agitation prolongée d'une prise d'essai du sol avec une solution neutre d'oxalate d'ammonium provoque la dispersion des colloïdes humiques. Une fraction du permanganate ajouté en vue du titrage est utilisée pour oxyder les composés humiques, d'où une source d'erreur difficile à évaluer. On peut provoquer par acidification et chauffage la floculation partielle de l'humus, mais la séparation n'est jamais totale. D'autre part, l'action du réactif utilisé par DROUINEAU pour extraire le Ca "actif" n'est certainement pas comparable à celle des racines.

Cependant la technique de DROUINEAU présente un intérêt incontestable, puisqu'elle a permis d'obtenir des renseignements en accord avec ceux de l'expérimentation culturale. Les résultats de la comparaison Ca réserves assimilables - "Ca actif" consignés dans le tableau suivant montrent :

1° - que la quantité de Ca "actif DROUINEAU" est inférieure à la quantité de Ca "réserve assimilable".

2° - que le rapport entre ces deux quantités est assez variable suivant l'échantillon de sol.

Ainsi les réserves assimilables" en Ca des échantillons Danemark, Quiberon et Joinville sont égales à 20 g. par kg alors que les quantités de Ca "actif" sont respectivement égales à 15, 10 et 5 g. par kg.

La notion de "réserves assimilables" en Ca, telle qu'elle a été définie et celle de "Ca actif DROUINEAU" ne sont donc pas équivalentes, mais cette constatation ne doit pas faire préjuger pour l'instant de l'intérêt du nouvel indice pour apprécier le pouvoir chlorosant des sols calcaires.

	Ca "réserves assimilables" (en g.p. kg)	Ca "actif Drouineau" (en g.p. kg)
Mesnil	90	60
Danemark	20	15
Quiberon	20	10
Joinville	20	5
Charentes	65	20

3° - Comparaison entre la "réserve assimilable" en P et le P "assimilable SCHLOESING".

La technique de SCHLOESING (146) a fourni des renseignements utilisables dans la pratique agricole. Pourtant elle donne lieu à quelques difficultés : seule l'acidité finale des solutions est définie, la quantité d'acide nitrique à introduire pour réaliser une concentration finale en N_2O_5 de 0,5 o/oo (pH ~~2~~ 2) est très variable suivant la teneur des sols en calcaire. Or le supplément d'acide introduit peut agir sur les combinaisons phosphatées avant d'être neutralisé. Il est donc probable que la

quantité et la nature des combinaisons solubilisées par le réactif nitrique de SCHLOESING dépend de la rapidité plus ou moins grande avec laquelle on introduit le supplément d'acide nitrique. Cet inconvénient n'existe évidemment pas dans la technique que j'ai proposée puisque l'extraction s'effectue à un pH contrôlé.

J'ai constaté que le "P. SCHLOESING" était supérieur au "P réserve assimilable", mais qu'il existait entre les valeurs de ces 2 indices une assez bonne corrélation : si on admet avec DE SIGMOND (52) que la teneur des sols en " P_2O_5 SCHLOESING" au-dessous de laquelle les plantes cultivées bénéficient d'un apport d'engrais phosphaté est voisine de 0,6 p.1000 ("P SCHLOESING" 250 mg p. kg) on peut admettre que la teneur critique en P réserve assimilable est de l'ordre de 30 à 50 mg par kg.

Comparaison P SCHLOESING, P réserve assimilable.		
	P SCHLOESING (mg p. kg)	P réserve assimil. (mg. p. kg)
Longjumeau	1000	420
Mesnil	700	150
Quiberon	500	220
Palaiseau	450	90
Pt Massy	400	150
Brinon	200	50
Chenay	100	14

4°- Comparaison entre les "réserves assimilables" en Cu et en Zn, le Cu et le Zn solubles dans ClH N d'après la technique de WEAR et SOMMER, le Cu et le Zn échangeables en présence de SO_4 Mg N d'après la technique de BERGH.

J'ai comparé les quantités de Cu et de Zn constituant les "réserves assimilables" aux quantités solubilisées par l'acide chlorhydrique N (WEAR et SOMMER) (169)

et aux quantités échangées en présence de sulfate de Mg $\frac{N}{10}$ (BERGH) (10). J'ai constaté que les "réserves assimilables" étaient inférieures en général au "Cu et au Zn WEAR et SOMMER" et nettement supérieures au "Cu et au Zn BERGH". En ce qui concerne les sols peu calcaires, j'ai noté que le rapport $\frac{\text{Cu ou Zn ClH (Wear et Sommer)}}{\text{Cu ou Zn "réserves assimil."}}$ varie suivant les échantillons entre des limites assez étroites. Comme le critère proposé par les auteurs américains paraît avoir donné des renseignements conformes à la pratique agronomique, la constatation précédente peut être retenue en faveur de l'indice d'assimilabilité. Si on admet avec BOULD (16) que les teneurs du sol, exprimées en mg. p. kg, en "Cu et en Zn WEAR et SOMMER" au-dessous desquelles apparaissent des symptômes de carences sur les végétaux les plus exigeants sont égales à 2 mg pour Cu et pour Zn, on est conduit à considérer 1 mg par kg comme une teneur critique en "Cu et Zn assimilables" susceptible de conduire à des déficiences graves chez les plantes cultivées.

(Cu et Zn exprimés en mg.p. kg.)	techn. de BERGH (SO_4 Mg $\frac{N}{10}$)		techn. de WEAR et SOMMER (HCl $\frac{N}{10}$)		"Réserves assimil." tampon pH 4,8	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
Longjumeau	0.2	0.6	5	20	3.5	13
Miramont	0.2	0.3	2.5	4	1	1.6
Quimper	0.2	0.6	6	20	1.3	5.5
Chenay	0.1	0.5	2	5	0.8	3
Mondonville	0.15	0.75	1	3	0.5	1.6

II - RESERVES MOBILES (quantités solubilisées par le tampon N de pH : 4,8, $\frac{\text{solution}}{\text{sol}} = 2$, durée du contact : 30 s.)

a) Reproductibilité des résultats :

J'ai expérimenté la précision de la technique permettant la détermination des réserves mobiles en effectuant

5 extractions sur 5 parties aliquotes identiques d'un même échantillon de sol (échantillon argileux un peu acide Cheny).

Résultats de 5 extractions rapides (éch. Cheny; quantités exp. en mg par kg de terre)						
	Ca	Mg	K	P	Cu	Zn
	1000	50	80	4	0.5	1.9
	1100	60	90	3	0.4	2
	900	40	80	4	0.6	2.1
	1000	50	80	3	0.5	1.7
	1100	45	70	4	0.6	1.7
moyenne	1020	49	82	3.6	0.52	1.9
écart type	85	8	8	0.55	0.085	0.18
erreur type	40	4	4	0.25	0.04	0.08

Le tableau précédent montre que la technique donne des résultats assez reproductibles, le rapport $\frac{\text{erreur type}}{\text{moyenne}}$ étant toujours inférieur à 10 p. 100.

b) Nature des réserves mobiles :

Les réserves mobiles représentent vraisemblablement une fraction des réserves assimilables. Cependant il n'est pas exclu, qu'après un contact de très brève durée, un tampon de pH 4,8 puisse solubiliser des éléments provenant de combinaisons différentes de celles solubilisées après un contact prolongé : lors du traitement acide, le sol se désature progressivement, l'affinité de ses colloïdes pour les cations, fonction croissante de la désaturation augmente donc : on conçoit par exemple, qu'une partie du potassium, élément rapidement solubilisé par les ions H^+ lorsque le degré de saturation est élevé puisse être de nouveau fixé par les colloïdes H du sol qui présentent une affinité relativement grande pour l'élément K.

c) Comparaison des résultats du test de mobilité et de ceux de techniques antérieures :

1°- Comparaison de l'indice de mobilité et des résultats du test MORGAN type :

Pour déterminer la réserve la plus rapidement assimilable, j'ai utilisé une technique d'extraction rapide qui est une variante de celle de MORGAN (121). Le principe de la méthode originale est intéressant, car les renseignements obtenus dépendent de la rapidité avec laquelle les sols peuvent céder leurs éléments fertilisants. On doit d'ailleurs remarquer que le concept de mobilité paraît avoir été étranger aux travaux de MORGAN dont le but était d'apprécier rapidement le niveau de fertilité des sols. PEECH et ENGLISH (131) ont, beaucoup plus tard, attiré l'attention sur l'intérêt des techniques rapides lorsqu'il s'agit de déterminer les réserves les plus rapidement utilisables par les végétaux. Il est alors apparu que la technique de MORGAN, satisfaisante lorsqu'il s'agit seulement de diagnostiquer les cas de déficience ou de pléthode ne donnait pas de résultats suffisamment reproductibles lorsqu'on lui demandait de fournir une mesure des quantités les plus mobiles, car 1°) il est difficile de faire des extractions de façon tout à fait semblable, 2°) les tests colorés prévus par MORGAN ne sont ni assez précis, ni assez sensibles, notamment en ce qui concerne les oligoéléments.

Les modifications que j'ai apportées à la technique d'extraction, en particulier la décantation d'une minute avant la filtration, permettent d'obtenir des résultats plus reproductibles, la durée effective du contact entre le sol et la solution étant la même dans tous les cas. Le réactif d'extraction a été également modifié : sa normalité en cations échangeables a été prise égale à 1, ce qui facilite la comparaison entre les résultats obtenus et ceux

des techniques utilisant des solutions N en cations échangeables. PEECH et ENGLISCH (131), WOLF et ICHISAKA (178) ont préconisé d'effectuer des extractions en présence de charbon actif de manière à obtenir des extraits incolores. Mais on peut craindre que le charbon actif n'adsorbe une partie des éléments d'abord solubilisés, notamment du Cu et du Zn; et c'est pourquoi il m'a paru préférable d'opérer en absence de tout adsorbant étranger au sol. Ces mêmes auteurs avaient déjà remplacé les tests colorés de MORGAN par des dosages électrophotométriques; et c'est également ce que j'ai fait, dans le but d'améliorer la précision de la technique des extractions rapides.

J'ai constaté que les "réserves mobiles" sont, comme d'ailleurs on pouvait le prévoir, voisines des quantités extraites suivant la technique originale de MORGAN, mais qu'il existe cependant des différences individuelles relativement importantes.

ex de comparaison : "Réserves mobiles" et éléments extraits
suivant MORGAN.

(en mg d éléments par kg)

	Ca	Mg	K	P	Cu	Zn
Réserves "mobiles"	1000	50	80	4	0.5	1.9
technique de MORGAN	800	65	60	2.5	0.8	1.5

2°- Comparaison du "Ca mobile" et du Ca "actif DROUINEAU".

J'ai remarqué que le "Ca mobile" des sols calcaires est plus faible que le "Ca actif" suivant la technique de DROUINEAU, mais que les 2 indices donnent, du point de vue qualitatif, des résultats assez concordants, les échantillons analysés se classant dans le même ordre suivant qu'on

les range d'après les valeurs de l'un ou de l'autre des 2 critères : le test de mobilité et celui, bien connu, d'activité donnent donc des renseignements équivalents lorsqu'il s'agit d'apprécier le pouvoir chlorosant des sols calcaires. Mais, à mon avis, le premier a l'avantage sur le second d'être d'exécution plus facile et de mettre en oeuvre un réactif dont l'action est assez semblable à celle des moyens naturels auxquels les plantes ont recours pour prélever leur aliments.

Comparaison entre le "Ca mobile" et le "Ca actif": (Ca en g par kg)		
échantillons	Ca "mobile"	Ca actif
Mesnil	15	60
Charentes 5	10	20
Danemark	10	15
Quiberon	5	10
Joinville	4	5

CHAPITRE IV

CONFRONTATION DES INDICES DE SOLUBILISATION ET DES RESULTATS CULTURAUX (végétaux supérieurs)

Les indices de solubilisation, dont certains ont été comparés avec les résultats de méthodes analytiques bien connues, vont maintenant être confrontés avec ceux de l'expérimentation agronomique.

J'ai déterminé les indices de solubilisation d'un certain nombre d'échantillons prélevés sur des sols conduisant à des carences plus ou moins caractéristiques et plus ou moins graves en un élément en vue d'étudier en quelle mesure les critères chimiques pouvaient rendre compte des symptômes constatés sur les végétaux cultivés.

1°- Echantillons prélevés sur des sols conduisant à des carences en P : a) l'échantillon Joinville a été prélevé près de Joinville (Haute-Marne) sur des sols dont les cultures (blé, légumineuses) présentaient, semble-t-il, des symptômes de déficience en P ⁽⁺⁾ (feuilles tachetées ou totalement colorées de rouge ou de jaune). Un apport de basiphosphates ayant fait en grande partie disparaître les

(+) observation personnelle.

symptômes précédents, on peut admettre que ceux-ci étaient effectivement imputables à un manque de P. Or l'analyse chimique a montré qu'il s'agissait d'un échantillon nettement calcaire (CO_3Ca : 12 p.100), bien pourvu en potassium -("réserve assimilable" 220 mg) et en magnésium ("réserve assimilable" : 130 mg par kg). Par contre les indices relatifs au phosphore sont tous très faibles :

P immédiatement disponible : nettement inférieur à 1 mg/kg.

t_H très faible, pratiquement indéterminable.

P réserve assimilable : inférieur à 1 mg/kg.

P "mobile" : inférieur à 1 mg/kg.

b) STEENBJERG et BOKEN m'ont fait parvenir un échantillon de sol humifère et calcaire, l'échantillon "Danemark" (CO_3Ca : 15 p.100) dont une partie avait servi à des expériences de cultures en pots : on avait alors remarqué que les plantes cultivées présentaient de graves symptômes de carences en $\text{P}^{(++)}$.

L'analyse chimique a montré que les critères de solubilisation du Ca et du Mg étaient élevés, ceux relatifs au K, moyens, ceux relatifs au P, faibles ou très faibles.

P immédiatement assimilable : inférieur à 1 mg/kg.

t_H très faible, pratiquement indéterminable.

P réserve assimilable : 10 mg p. kg

P mobile : inférieur à 1 mg p. kg.

Le "P SCHLOESING" égal à 100 mg p.kg est inférieur à la teneur critique de 250 mg p. kg, mais est voisin du P SCHLOESING d'échantillons de sol ne conduisant pas à des carences typiques : la détermination des critères de solu-

(++) STEENBJERG F, E. BOKEN, Kgl. Væt. Landbohojskole, Copenhague, Comm. personnelle.

bilisation fournirait donc des renseignements plus fidèles que ceux de la technique de SCHLOESING.

On conçoit donc que, dans les sols correspondants aux 2 échantillons précédents, les plantes souffrent de carences en P, carences aggravées par un excès et par une trop grande mobilité du Ca.

2°- Echantillons prélevés sur des sols conduisant à des carences relatives en P et en K : Les cultures pratiquées sur un sol de Vineuil (Loir et Cher), en particulier celles de betteraves à sucre, ont été nettement améliorées par un apport d'engrais phosphatés et potassiques (+++). L'analyse chimique a montré :

a) qu'en ce qui concerne K, la réserve assimilable avait une valeur moyenne (environ 100 mg p.kg), mais que la réserve mobile était relativement faible (40 mg p.kg) ainsi que la quantité actuellement disponible (30 mg p.kg).

b) que tous les critères relatifs au P étaient faibles :

P immédiatement disponible : 10 mg p.kg

$t_H = 10^6$

P réserve assimilable 12 mg p.kg

P mobile : 6 mg p.kg

3°- Echantillons prélevés sur des sols conduisant à des carences en Mg : MULDER (x) m'a expédié des échantillons de sols sur lesquels les végétaux cultivés, en particulier les pommes de terre, présentaient de très graves symptômes de carence en Mg : l'analyse montre qu'il s'agit de sols humifères, plus ou moins acides, pour lesquels les indices relatifs au Mg sont extrêmement bas.

(+++)
Renseignements fournis par le service agronomique de la société St Gobain.

(x) MULDER E.G., Landbouwproefstation, Groningen (Pays-Bas), Comm. personnelle.

	Ech. parcelle 4	Ech. parcelle 31
Mg imméd. disp.	: traces	5 mg p. kg
t_H	: 5.10^5 (faibles)	5.10^4 (faible)
réserves potentielles :	20 mg p.kg	20 mg p.kg
réserves mobiles :	5 mg	traces.

4°- Echantillons prélevés de sols conduisant à des carences en Zn.

En France, les carences graves en Zn sont relativement rares. TROCME m'a fait parvenir un échantillon de sol (échantillon St Jean de Blaye) induisant chez les arbres fruitiers des symptômes caractéristiques de carence en Zn (158). L'analyse chimique a révélé que les indices chimiques relatifs à cet élément étaient particulièrement faibles, notamment l'indice de mobilité.

Zn immédiatement disponible	0,3 mg. p.kg : (faible)
Zn réserve assimilable	4 mg p.kg (assez faible)
Zn mobile	0,3 mg p.kg (très faible)

5°- Echantillons prélevés sur des sols conduisant à des carences en Cu : Les sols sur lesquels les végétaux cultivés souffrent de carence ou de déficience relative en Cu sont assez fréquents en Bretagne. COPPENET (xx) a eu l'occasion de me faire parvenir un certain nombre d'échantillons prélevés dans le sud de la Bretagne en des lieux où les plantes manquaient de cuivre : les échantillons Le Faouet 7, Le Faouet 13, Quimper n° 1 proviennent de champs où la carence est particulièrement sévère. J'ai constaté que, pour ces échantillons, les indices relatifs au Cu sont extrêmement faibles.

(xx) COPPENET M, Station Agronomique de Quimper, comm. personnelle.

Par contre, l'échantillon Le Faouet 8 a été prélevé sur une parcelle où les végétaux ne paraissent pas carencés : or, le Cu mobile de cet échantillon est aussi faible que le Cu mobile des échantillons les plus déficients; mais l'indice "réserve assimilable", l'indice "Cu immédiatement assimilable" sont, en ce qui concerne l'échantillon Le Faouet 8 nettement plus élevés que pour les autres échantillons. Cette remarque montre que la seule détermination de l'indice de mobilité, ou, ce qui est quasi équivalent, la détermination du Cu "assimilable" suivant la technique rapide de MORGAN, est parfois insuffisante pour apprécier l'aptitude d'un sol à satisfaire les besoins des végétaux. Les techniques rapides, comme du reste les méthodes d'appréciation des réserves assimilables ne renseignent que sur un aspect de la fertilité minérale des sols; mais, comme on pouvait le prévoir (cf 3^e partie, chapitre 1), les techniques rapides et les techniques d'extraction prolongée utilisant un réactif acide se complètent mutuellement.

	Carences en Cu			Pas de carence
	Le Faouet 7	Le Faouet 13	Quimper 1	Le Faouet 8
réserve assim.	0.6	0.5	1	2.5
réserve mobile	0.2	0.1	0.2	0.1
Cu imméd. disp.	traces	traces	traces	0.2
t _H	-	0,1.10 ⁵	0,1.10 ⁵	0.3.10 ⁵

o
o o

Ces quelques exemples paraissent indiquer que les indices chimiques de solubilisation permettent une estimation souple et assez complète du degré de fertilité minérale du sol. Ces critères seraient susceptibles d'expliquer les carences constatées chez les végétaux, carences résultant de la déficience absolue ou de l'immobilité d'un élément utile, ou carences induites par l'excès ou la trop grande mobilité relative d'un autre élément, comme ce peut être le cas pour les sols calcaires.

CHAPITRE V

METHODE MICROBIOLOGIQUE D'ESTIMATION DU MAGNESIUM ET DU CUIVRE ASSIMILABLES (*Aspergillus niger*). CONFRONTATION DES INDICES CHIMIQUES DE SOLUBILISATION AVEC LES RESULTATS DES METHODES MICROBIOLOGIQUES

A) Tests microbiologiques "*Aspergillus niger*" pour le magnésium et le Cuivre.

Les techniques microbiologiques sont actuellement très en faveur et constituent, au moins dans le cas du Cu, des techniques de référence. En ce qui concerne Cu et Mg, le test généralement utilisé est la sporulation d'une moisissure *Aspergillus niger* (79): on détermine la teneur du sol en Cu "assimilable" d'après la coloration des spores d'"*Aspergillus niger*" cultivé sur des solutions où le Cu n'a pas été volontairement introduit, mais auxquelles on a ajouté des quantités données de terre (MULDER) (122). La sporulation de la moisissure est également fonction de la teneur du milieu en Mg (123, 163a). Mais, si on omet d'introduire le Mg dans les solutions nutritives, la sporulation n'est pas seule affectée, le mycelium se développe mal et le poids sec de la culture est très réduit. Cependant, si la teneur du milieu en Cu est suffisante, la sporulation est une fonction croissante de la concentration

en Mg. Par suite, on peut estimer directement le Mg assimilable d'un échantillon de sol en appréciant la teinte prise par le mycelium d'*Aspergillus* cultivé sur un milieu exempt de Mg volontairement introduit et additionné d'un poids donné d'un échantillon de terre.

Les techniques microbiologiques ont déjà donné des renseignements en accord avec ceux de l'expérimentation agronomique. M.W. DOLE (48) a signalé qu'en ce qui concerne le Cu les résultats des tests microbiologiques (MULDER) contredisaient parfois ceux des techniques chimiques utilisant les réactifs faiblement acides. D'après cet auteur, *Aspergillus niger* serait incapable d'utiliser le Cu lié aux colloïdes humiques en pseudo-solution. Or, par les techniques chimiques, on détermine la totalité du Cu présent dans les extraits à l'état d'ions Cu^{++} et Cu X^+ , ion complexe où X est un anion organique, un anion humique par exemple. Ceci pourrait expliquer en partie les divergences constatées. Suivant BOULD (16), par contre, les techniques chimiques et les techniques microbiologiques donneraient des résultats concordants.

Les méthodes microbiologiques présentent sur les méthodes chimiques le grand avantage d'utiliser un réactif biologique, mais elles n'échappent pas à plusieurs critiques : la moisissure utilise seulement les éléments dissous dans le milieu de culture : les techniques microbiologiques ne présentent donc, par nature, aucune différence fondamentale avec les techniques chimiques ; comme ces dernières, elles emploient un réactif d'extraction, le milieu de culture ; la moisissure remplace seulement les réactifs chimiques permettant le dosage de l'élément solubilisé.

Dans les techniques microbiologiques usuelles, le milieu de culture est initialement neutre, mais, en raison de son faible pouvoir tampon, il s'acidifie pendant le développement de la moisissure. Il peut alors dissoudre des quantités importantes de composés minéraux des sols qui,

par suite, deviendront assimilables par *Aspergillus niger*. On risque donc de considérer comme assimilables des combinaisons qui, dans le sol en place, l'étaient peu.

Inversement le sol peut, dans certains cas, absorber certains éléments introduits dans la solution nutritive : DONALD, PASSEY et SWABY (1952) ont constaté qu'effectivement certains sols australiens, alcalins et calcaires, fixent les oligoéléments du milieu de culture, ce qui peut fausser totalement les résultats du test (50).

Les échantillons de sols séchés au laboratoire contiennent des germes de nombreux microorganismes. Bien que les milieux de culture proposés favorisent le développement d'*Aspergillus niger*, il peut être utile de stériliser les échantillons de sols avant de les soumettre au test microbiologique. Or la désinfection par des agents chimiques et la stérilisation à l'autoclave peuvent modifier la solubilité - et par suite l'assimilabilité des éléments présents dans le sol.

Les techniques microbiologiques sont extrêmement sensibles, ce qui, bien entendu, ne peut donner lieu à aucun reproche. Mais il est absolument essentiel de poser de méthodes très sûres permettant d'obtenir des milieux types très pauvres en oligo-éléments à doser.

Les diverses modifications proposées à la technique de MULDER portent surtout sur les points suivants :

1°- purification du milieu de culture, exempt de l'élément étudié (milieu dit milieu de base) ou sans oligo-éléments.

2°- stérilisation ou non stérilisation préalable de l'échantillon de sol.

3°- essais pour tenir compte

a) de la solubilisation éventuelle par le milieu de culture de substances ou d'éléments toxiques pour la moisissure.

b) de l'absorption éventuelle par le sol des éléments du milieu nutritif.

1°- purification du milieu de culture : les techniques proposées dans le but de purifier le milieu de base "sans oligoéléments" devant servir à la confection du milieu destiné à la détermination du Cu assimilable sont très nombreuses (DONALD, PASSEY et SWABY) (1952) (49). On peut les classer sous deux rubriques :

a/- méthodes d'adsorption utilisant l'action adsorbante à chaud (autoclave) ou à froid du carbonate de calcium, du charbon actif, de l'alumine pour chromatographie ou bien la coprécipitation des traces de métaux lourds avec du phosphate de Mg.

b/- méthodes chimiques : utilisant soit la précipitation de sels peu solubles, en particulier des sulfures, soit l'extraction des traces à l'état de complexes avec des réactifs organiques : dithizone, oxyquinoléine, en particulier.

MULDER (1938-1948) (122, 123) a préconisé l'emploi de charbon actif (Charcoal "Norite") accompagné d'une précipitation des sulfures.

DONALD et collaborateurs (49) ont comparé systématiquement ces différentes techniques et se sont prononcés en faveur de l'emploi de l'alumine : à 1 l. du milieu de culture, on ajoute 5 g. d'alumine pour chromatographie, puis on passe à l'autoclave pendant 20 minutes ($p = 1 \text{ kg} + 0,7 \text{ kg}$). On filtre, on ajuste le pH du filtrat à la valeur 7, puis on stérilise de nouveau. Cependant DONALD a noté que les techniques utilisant la dithizone sont presque aussi satisfaisantes que celle qui vient d'être décrite quand il s'agit d'éliminer des traces de Cu ou de Zn.

En ce qui concerne le Mg, on obtient un milieu de base exempt de Mg ajouté suffisamment pauvre en Mg en utilisant des sels purs pour analyse, préalablement recristallisés, au besoin, et de l'eau bidistillée.

2°- Stérilisation préalable : la stérilisation préalable des échantillons recommandée par les auteurs australiens risque de modifier la solubilité des combinaisons présentes dans le sol et par suite d'introduire des erreurs dont l'importance est très difficile à évaluer.

Le milieu utilisé par MULDER et DONALD paraît presque spécifique pour le développement d'*Aspergillus niger* : il semble donc inutile de stériliser le sol.

3°- Variations apportées à la composition du milieu de culture par l'introduction du sol : la méthode de DONALD (1952) a sur celle de MULDER (1938-1948) l'avantage de tenir compte des variations possibles de la composition du milieu de culture dues à l'introduction de prises d'essai du sol - (absorption par le sol d'éléments indispensables à la moisissure, solubilisation d'éléments ou de substances toxiques) -. En ce qui concerne le Cu par exemple, la technique de DONALD consiste à réaliser deux séries d'essais : 1ère série : cultures d'*Aspergillus* sur un milieu de culture sans Cu additionné d'une partie aliquote de terre; 2ème série : cultures d'*Aspergillus* sur un milieu dont la teneur en Cu permettrait la sporulation normale (milieu complet), additionné du même poids de terre : un développement incomplet, une fragilité excessive du tapis mycélien, l'absence de spores noires pourront révéler les "accidents" dus à l'introduction de la terre dans le milieu de culture.

Mode opératoire : I - Milieu de culture :

En ce qui concerne le Cu, le milieu de culture est celui de DONALD. En ce qui concerne le Mg, le milieu utilisé est celui de MULDER très légèrement modifié : j'y

ai en effet incorporé les quantités d'oligoéléments préconisées par DONALD. La verrerie, en particulier les flacons devant contenir les solutions nutritives et les boîtes de Pétri dans lesquelles seront effectuées les cultures, est lavée à l'eau bidistillée. Enfin, dans le cas du Cu, les traces de cet élément présentes à l'état d'impuretés dans le milieu de base sans oligoéléments sont éliminées à l'état de dithizonate soluble dans le tétrachlorure de carbone. L'excès de dithizone est soigneusement éliminé par plusieurs lavages de la solution avec du tétrachlorure, puis le tétrachlorure restant en solution et en suspension est éliminé par un chauffage modéré.

Composition du milieu de culture devant servir au test

Cuivre (DONALD)

milieu de base, sans Cu introduit + oligoéléments sans Cu

pour 1 l. : glucose : 50 g.	<u>oligoéléments</u> (à introduire une fois le pH ajusté à 7)
NO ₃ K : 5 g.	Fe : 320 μ g : soit : SO ₄ Fe, 7H ₂ O : 1,58 mg
PO ₄ HK ₂ : 2,5 g.	Zn : 250 μ g : soit : SO ₄ Zn, 7H ₂ O : 1,10 mg
SO ₄ Mg, 7H ₂ O : 0,750g.	Mn : 8 μ g : soit SO ₄ Mn, H ₂ O : 0.025 mg
eau bi-dist. Q S : 950 cm ³	Mo : 3,2 μ g (à l'état de molybdate)
pH ajusté à 7 à l'aide de ClH	Compléter à 1 litre.

cuiivre : quantités échelonnées de 0 à 80 μ g (SO₄Cu, 5H₂O : de 0 à 0,300 mg) par l.

Composition du milieu de culture devant servir au test Mg (MULDER)

milieu de base sans Mg introduit, + oligoéléments.

pour 1 l. : glucose	50 g.	<u>oligoéléments</u>
NO ₃ K	5 g.	Fe : 320 μ g soit : SO ₄ Fe, 7H ₂ O : 1,58 mg
PO ₄ HK ₂	2,5 g.	Zn : 250 μ g soit : SO ₄ Zn, 7H ₂ O : 1,10 mg
SO ₄ Na ₂ 10H ₂ O	1 g.	Cu : 80 μ g soit : SO ₄ Cu, 5H ₂ O : 0,30 mg
eau Q S	950 cm ³	Mn : 8 μ g soit : SO ₄ Mn, H ₂ O : 0,025 mg
ajuster le pH à 7 à l'aide de ClH.		Mo : 3,2 μ g (à l'état de molybdate) compléter à 1 l.

Magnésium : quantités échelonnées de 0 à 8 mg par l (SO₄Mg, 7H₂O de 0 à 80 mg).

II - Mise en route des cultures :

a) établissement des gammes de références :

Des portions de 25 cm³ de solution "sans Cu" ou "sans Mg" sont introduites dans des boîtes de Pétri de 10 cm de diamètre. On y ajoute des quantités variées de Cu ou de Mg, puis on ensemence avec le minimum de spores. La souche utilisée est celle de MULDER. Les boîtes, recouvertes, sont maintenues 7 jours à l'étuve à 30°.

b) essai avec les sols : on introduit dans les boîtes de Pétri des prises d'essai de sol : 0,5 g. dans le cas du Cu et 1 g. dans celui du Mg. On opère ensuite comme précédemment en utilisant d'une part le milieu "sans Cu ou sans Mg", d'autre part le milieu dont la concentration en Cu ou en Mg correspond à une pigmentation intense lorsque le sol n'est pas introduit :

2 μ g de Cu par boîte en ce qui concerne le Cu,

200 μ g de Mg par boîte en ce qui concerne le Mg.

On réalise ainsi pour chacun des éléments Cu et Mg deux séries d'essai :

1°- une "série -" qui permettra de détecter les déficiences éventuelles du sol en Cu et en Mg et d'apprécier les quantités de Cu ou de Mg assimilables apportées par le sol.

2°- une "série +" qui permettra de détecter les "accidents" dus à l'introduction de la prise d'essai du sol : adsorption d'un élément indispensable à la moisissure, solubilisation d'un élément ou d'une substance toxique apporté par le sol.

III - Résultats obtenus :

J'ai effectué les essais microbiologiques sur des échantillons de sol précédemment soumis à l'analyse chimique : ces échantillons sont de nature assez variée;

les uns ont été prélevés sur des sols sur lesquels les végétaux cultivés ne paraissent pas souffrir de carences ou de déficiences en Cu ou en Mg ; les autres, par contre, proviennent de sols conduisant à des carences typiques en ces éléments.

<u>Echantillons</u>	<u>Essais Cu</u>		<u>résultats</u>
	<u>essais-Cu</u>	<u>essais + Cu</u>	
Quiberon	brun-noir	très noir	pas de déficience "Cu assimil" : supérieur à 2mg par kg.
Longjumeau	noir	très noir	pas de déficience "Cu assimil" : 4 mg p.kg.
Cheny	brun-noir	noir	très légère déficience "Cu assimil" : 1 mg p.kg
Quimper	brun-noir	noir	très légère déficience "Cu assimil" : 1 mg p.kg.
Le Faouet 8	brun	noir	légère déficience "Cu assimil" : $\leq$ 1 mg.p.kg
Le Faouet 7	brun clair	noir	forte déficience "Cu assimil" : inférieur à 0,8 mg.p.kg.
Le Faouet 13	brun clair	noir	forte déficience "Cu assimil" : 0,4 à 0,8 mg p. kg.
Quimper Cu 1	jaune avec taches brunes	noir	très forte déficience "Cu assimil" : inférieur à 0,4 mg p.kg.

<u>Echantillons</u>	<u>Essais Mg</u>		<u>résultats</u>
	<u>aspect des spores</u>		
	<u>essais - Mg</u>	<u>essais + Mg</u>	
Mesnil	mycélium bien développé, sporul. normale.	mycelium normal	pas de déficience; "Mg assimil". 150 mg p.kg.
Quiberon	mycelium bien développé, sporul. normale ou pres- que normale	mycelium normal	pas de déficience; "Mg assimil" 100 mg à 150 mg p. kg.
Longjumeau	mycelium bien développé, spores très noires.	mycelium normal	pas de déficience; "Mg assimil" 150 à 200 mg p. kg..
Mondonville	mycelium assez bien développé spores brun à noir.	mycelium normal	pas de déficience; "Mg assimil" 100 mg.p.kg
Cheny	spores brunes	mycelium normal	légère déficience; "Mg assimil" 80 mg.p.kg
Parcelle 4 et Parcelle 31	mycelium peu développé, très fragile peu de spores ou bien spores peu colorées	mycelium normal	très forte déficience; "Mg assimil" : inférieur ou égal à 40 mg p. kg.

DISCUSSION : L'expérience montre qu'en absence de Cu introduit et de sol, on obtient un développement presque normal de la moisissure, mais que le tapis mycelien reste complètement blanc : la méthode utilisée pour purifier le milieu de culture est donc satisfaisante. Dans la gamme relative au Cu, la pigmentation des conidies croît progressivement quand augmente la concentration en Cu du milieu. Il est donc possible d'effectuer un dosage du Cu, mais les résultats obtenus ne sont qu'approximatifs, surtout si les quantités de Cu à doser sont supérieures à 1 μ g par essai. En effet, la sporulation est déjà très forte quand la quantité de Cu présente dans les 25 cm³ de l'essai est égale

à 0,8 μg -. La gamme concernant le Mg est beaucoup plus nette que celle relative au Cu, car la concentration en Mg règle non seulement la sporulation, mais aussi le développement végétatif de la moisissure.

J'ai constaté que la vitesse de la croissance de la moisissure est très différente, toutes choses égales par ailleurs (comparaison entre l'essai + 2 μg Cu et les essais sols + Cu), suivant que le mycelium se développe en présence ou en absence de sol : l'introduction d'un sol argileux paraît retarder le développement d'*Aspergillus niger*. Au contraire, le développement et la sporulation sont accélérés lorsque le sol introduit est humifère. Il est d'ailleurs bien connu que l'humus favorise la nutrition minérale des végétaux probablement grâce aux "vecteurs" qui entrent dans sa composition. Quoi qu'il en soit, la notion de temps n'a donc pas la même valeur suivant qu'il s'agit d'essais sans sol ou d'essais avec sol, ce qui a pour effet de fausser les résultats d'une comparaison entre les essais avec sol et la gamme. La technique microbiologique est donc impropre à donner des valeurs définies pour le Cu ou le Mg assimilable. Mais si on ne lui demande que des renseignements qualitatifs, sur l'aptitude d'un échantillon à libérer le Cu ou le Mg, elle est alors extrêmement précieuse : un mycelium jaune ou brun est dans le cas du Cu l'indice d'une déficience en cet élément; un mycelium noir correspond par contre à un sol bien pourvu en Cu. Une déficience plus ou moins forte du sol en Mg est révélée par la fragilité et la coloration peu intense du tapis mycélien. La comparaison des essais sol - Cu et sol + Cu, d'une part, des essais sol - Mg et sol + Mg, d'autre part, facilite le diagnostic précédent : si le mycélium de l'essai "sol +" est normalement développé et sporulé alors que celui de l'essai "sol -" a une teinte jaune ou brune, on peut conclure à une déficience du sol en l'élément étudié; par contre, si l'aspect du mycelium est le même dans les 2 cas, 2 éven-

tualités se présentent; ou bien le développement et la sporulation sont normaux dans les 2 cas, alors le sol doit être considéré comme bien pourvu en Cu ou en Mg; ou bien dans les 2 essais le mycelium est peu développé, fragile, la sporulation, peu intense, les spores, peu colorées : il faut alors conclure à la présence d'un élément ou d'une substance apportée à une dose toxique par la prise d'essai de sol ou bien à l'absorption par le sol d'un ou plusieurs éléments du milieu de culture indispensables à *Aspergillus*.

Les différentes souches d'*Aspergillus niger* synthétisent des acides organiques variés, et, par suite, acidifient leurs milieux de culture quand ceux-ci ont un pouvoir tampon insuffisant. J'ai constaté que, même en présence de sol, il se produit, lors du développement mycélien, une diminution notable du pH, en dépit du pouvoir tampon conféré au système par les colloïdes et les carbonates de l'échantillon : alors que le pH initial de la solution nutritive était égal à 6,7, le pH du milieu après une culture de 7 jours en absence de sol est voisin de 3; en présence de l'échantillon calcaire Mesnil, il est égal à 6,4; en présence des échantillons plus ou moins acides : Parcelle 31 et Cheny, le pH est abaissé respectivement jusqu'aux valeurs 3 et 3,5.

L'acidification du milieu de culture en présence d'une prise d'essai de sol peut avoir deux causes :

1°- une cause physiologique, la production d'acides par la moisissure.

2°- une cause physico-chimique : la normalité du milieu de culture en cations échangeables est voisine de $\frac{N}{10}$. Lors du contact prolongé de l'échantillon avec cette solution, une partie de l'hydrogène échangeable passe en solution.

Il serait donc intéressant de faire la part de l'acidification physiologique et de l'acidification physico-chimique.

Dans ce but, j'ai introduit dans des boîtes de Pétri des prises d'essais de 1 g de divers échantillons de sol, puis 25 cm³ de la solution nutritive additionnée d'une petite quantité de chloroforme pour stopper le développement éventuel de moisissures. Les boîtes de Pétri ont été abandonnées à l'étuve dans les mêmes conditions que les essais *Aspergillus*. Après 5 jours, j'ai mesuré le pH des solutions : puisqu'aucun phénomène biologique ne s'était manifesté, les éventuelles variations de pH devraient être rapportées à des causes d'ordre physico-chimique, essentiellement à l'acidité d'échange des sols.

A la suite de leur contact avec le sol, les solutions s'acidifient, mais les diminutions Δ pH sont nettement inférieures aux variations Δ mesurées précédemment au cours du développement mycélien. L'acidification qu'on avait alors constatée résulte donc en partie d'un phénomène biologique et en partie d'un phénomène d'échange physico-chimique. L'écart $\Delta - \Delta'$ ne peut d'ailleurs pas mesurer l'action acidifiante propre de la moisissure, action d'ordre physiologique, car les équilibres d'échange entre le sol et le milieu nutritif ne sont évidemment pas les mêmes en présence ou en absence de la moisissure, mais seulement l'acidification supplémentaire résultant du développement mycélien.

Acidification du milieu de culture lors du contact sol-milieu nutritif en présence ou en absence de mycélium.		
échantillons	diminution du pH (Δ pH) au cours du développ. mycélien	diminution du pH (Δ pH) en absence de mycélium.
solution nutritive sans sol	3,7 unités pH	0,1 unité pH
Mesnil (CO ₃ Ca : 40 p.100)	0,3 " "	0,15 " "
Quiberon (CO ₃ Ca : 40 p.100)	0,4 " "	0,15 " "
Mondonville (argileux, acide)	1,5 " "	0,7 " "
Cheny (argileux acide)	3,2 " "	1,7 " "
Quimper Cu 1 (humifère)	3,2 " "	0,7 " "
Parcelle 31 (humifère, acide)	3,7 " "	1 " "

Le tracé des courbes de solubilisation permet d'évaluer le supplément d'éléments solubilisés à partir de l'échantillon grâce à l'acidification globale Δ (courbes relatives aux extractions par les tampons $\frac{N}{10}$). Ainsi : dans le cas de l'échantillon calcaire Quiberon, à $\Delta = 0,4$ unités pH, correspond Δ Mg $\neq$ 30 mg de Mg et Δ Cu $\neq$ 0,3 mg de Cu par kg de sol; dans le cas de l'échantillon Cheny, si à la variation $\Delta = 3,2$ unités pH correspond une variation Δ Mg très faible (C₁₀ quasi parallèle à l'axe des abscisses), à cette même variation correspond Δ Cu approximativement égale à 0,4 mg de Cu par kg.

B) Confrontation des résultats des tests "Aspergillus niger" et des indices chimiques de solubilisation.

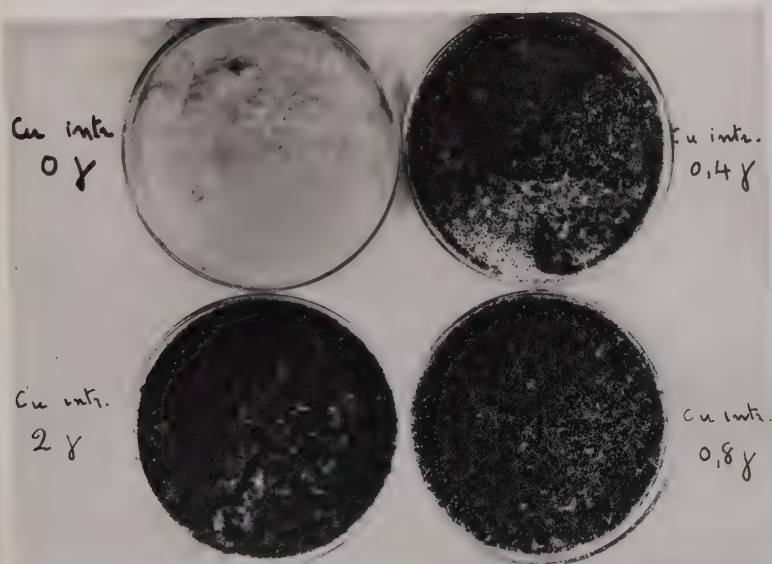
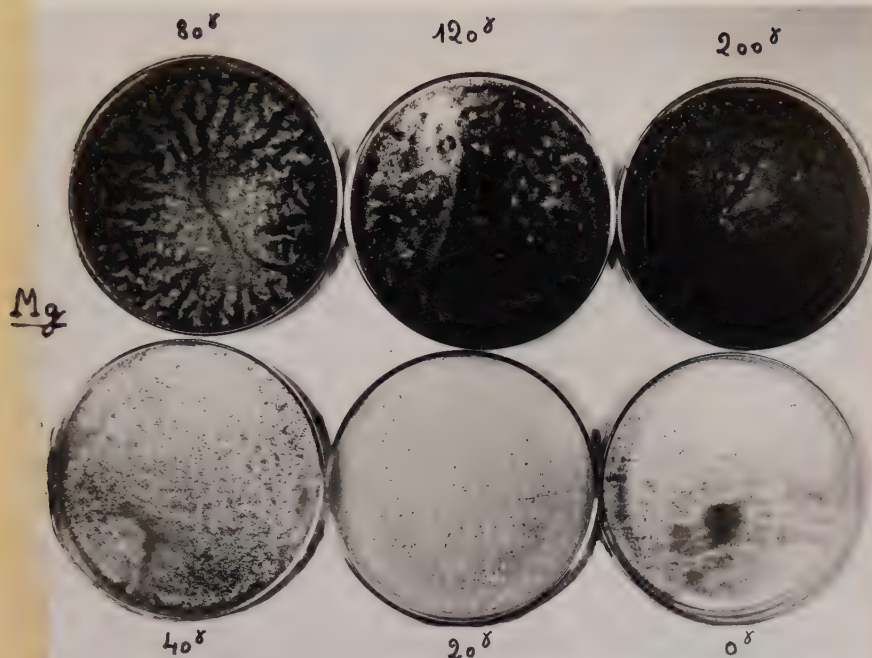
Les résultats de la technique microbiologique vont maintenant être comparés à ceux des méthodes chimiques proposées précédemment (indices de solubilisation).

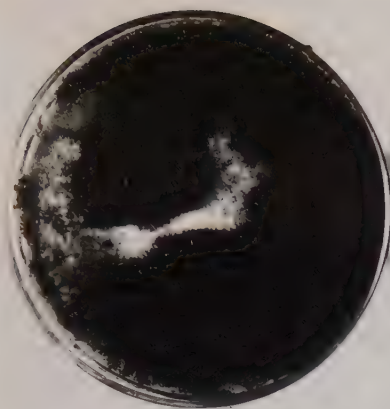
Cas du cuivre (cf : photographies ci-contre) : Les échantillons Quiberon et Longjumeau ne sont pas déficients en cuivre assimilable au test Aspergillus. Les indices chimiques sont, d'autre part, assez élevés. Effectivement, aucun symptôme de carence en Cu n'a été constaté sur les végétaux cultivés.

L'échantillon Quimper, très humifère est très légèrement déficient au test microbiologique, alors que les indices chimiques sont relativement grands et que l'expérimentation agronomique n'a révélé aucun symptôme de carence sur les plantes supérieures. L'échantillon Cheny, très argileux et assez acide, a un indice "Cu Aspergillus" égal à celui de l'échantillon précédent, alors que les critères chimiques sont, en ce qui concerne Cheny, nettement inférieurs à ceux relatifs à l'échantillon Quimper.

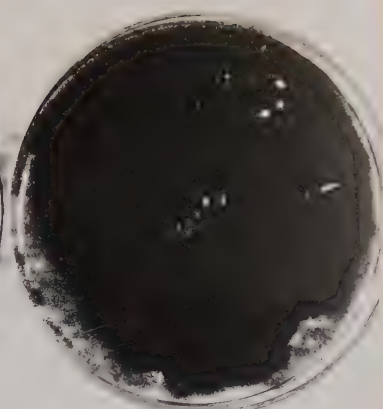
Les échantillons Le Faouet 7 et Le Faouet 13, Quimper Cu 1, prélevés sur des sols où les plantes souffraient de carences graves en Cu sont déficients en Cu. que l'on se réfère au test microbiologique ou aux indices chimiques.

En ce qui concerne l'échantillon Le Faouet 8, provenant d'un sol sur lequel les cultures ne sont pas déficientes en Cu, l'indice microbiologique est un peu inférieur à ceux relatifs aux échantillons Quimper et Cheny, mais il est supérieur aux indices relatifs aux échantillons donnant lieu à des carences. On sait d'autre part que, si le Cu mobile de l'échantillon Le Faouet 8 est

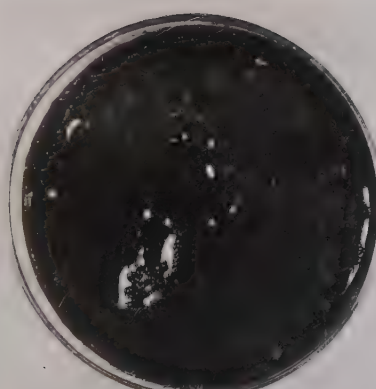




Quimper



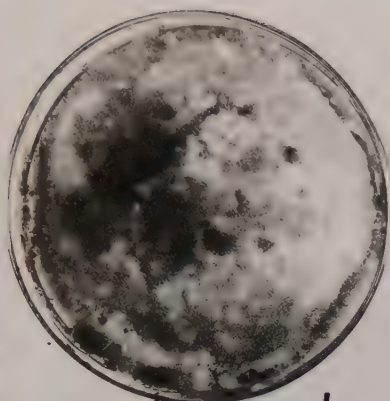
Quimper
+ Cu



Le Faouet 3



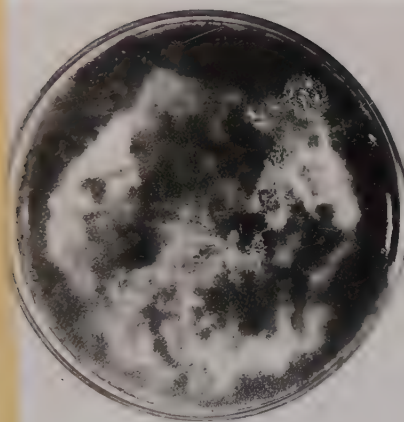
Le Faouet 8
+ Cu



Quimper 1



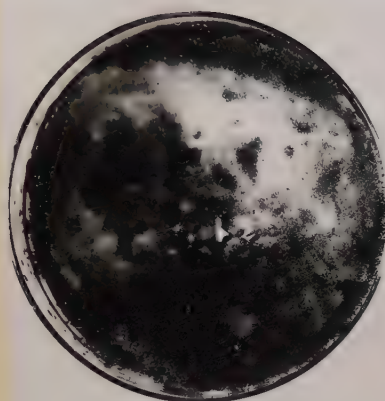
Quimper 1
+ Cu



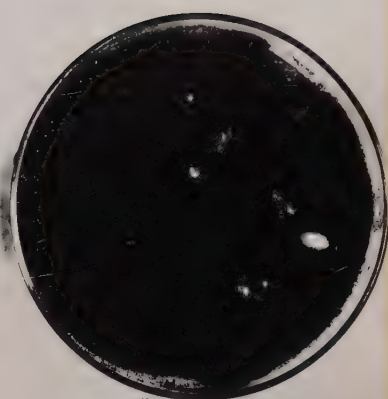
Le Faouet 7



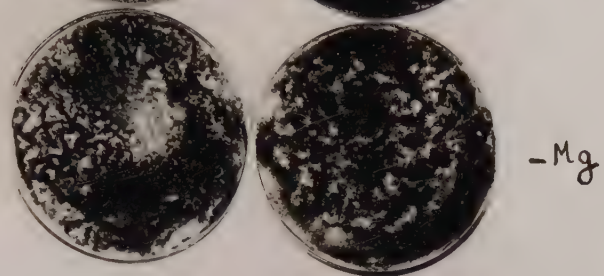
Le Faouet
+ Cu



Le Faouet 13

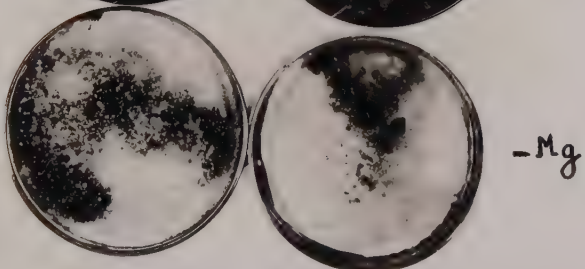
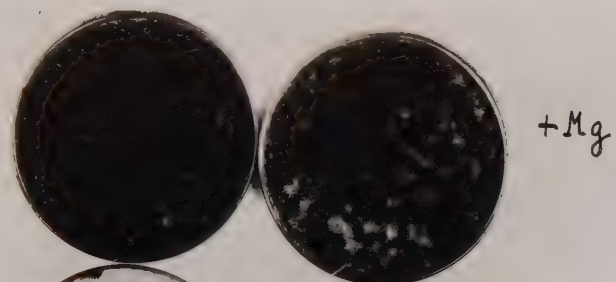


Le Faouet 13
+ Cu



Chen

Mondonville



Parc 4

Parc 31

aussi faible que celui des échantillons les plus déficients, sa "réserve assimilable" en Cu est nettement plus grande que celles des échantillons Le Faouet 7 et Le Faouet 13. La technique microbiologique donne donc des résultats en accord avec ceux des techniques chimiques utilisant un contact sol-solution prolongé et un réactif acide. Cette constatation pouvait d'ailleurs être prévue; en raison de la durée du contact passif entre le sol et le milieu liquide de culture et de l'acidification de la solution nutritive lors du développement de la moisissure, les moyens mis en oeuvre dans la technique microbiologique sont le plus souvent aussi énergiques que ceux utilisés pour l'extraction des "réserves assimilables".

Cas du magnésium (cf photographies)

Les échantillons Mesnil, Longjumeau, Quiberon, Mondonville et Cheny donnant des indices chimiques élevés ou moyens se sont révélés comme non déficients au test microbiologique.

Par contre, les échantillons Néerlandais Parcelle 4 et Parcelle 31, prélevés de sols conduisant à des carences en Mg chez les végétaux cultivés donnent des indices microbiologiques et des indices chimiques extrêmement bas, en ce qui concerne cet élément.

Pour le magnésium, comme pour le cuivre, les tests Aspergillus niger et les indices de solubilisation donnent donc des renseignements en accord avec les résultats d'ordre agronomique.

R E S U M E

De nombreux expérimentateurs ont montré qu'il était légitime de considérer le passage des éléments fertilisants du sol à la plante comme le résultat d'un échange entre les éléments du sol et les ions H^+ excrétés par la plante. Dans les conditions naturelles, en raison du pouvoir tampon conféré au sol par les colloïdes argileux et humiques et du pouvoir neutralisant des carbonates alcalinoterreux, la solubilisation des principes fertilisants est le résultat d'une tendance à l'acidification bien plus que celui d'une acidification véritable : l'action des réactifs acides utilisés au laboratoire pour extraire des sols les quantités assimilables paraît donc plus énergique que celle des racines.

L'objet initial de mon travail a été de rechercher s'il était possible de tenir compte des conceptions théoriques précédentes en vue de perfectionner les méthodes permettant d'apprécier la fertilité minérale du sol.

Mais, pour être profitable un tel travail, dont le but était essentiellement pratique, devait être précédé d'une double étude d'ordre théorique : il était en effet souhaitable :

1° - d'étudier en détail le comportement à l'égard des ions H^+ des combinaisons chimiques présentes dans les sols;

2°- d'analyser les différents processus auxquels les plantes ont recours pour prélever leurs aliments et d'étudier les facteurs qui dans le sol peuvent restreindre l'efficacité de ces mécanismes.

Ce travail fait l'objet des deux premières parties de mon mémoire, la troisième étant consacrée aux applications d'ordre agronomique des résultats obtenus.

Dans la première partie, j'ai étudié la mise en solution du calcium, du magnésium, du potassium, du phosphore, du cuivre et du zinc par des tampons acétate - acide acétique de pH variés et par des solutions d'acide acétique de concentrations diverses. J'ai alors fait les constatations suivantes :

1°- lorsqu'on utilise des réactifs d'extraction concentrés en acétate alcalin (concentration M en acétate alcalin, par exemple), les quantités de Ca et de Mg solubilisées à partir des échantillons non calcaires sont indépendantes du pH des extraits; dans le cas des échantillons calcaires, les quantités extraites sont évidemment d'autant plus grandes que les réactifs sont plus acides.

2°- quand on emploie des réactifs suffisamment dilués en acétate alcalin, les quantités de Ca et de Mg présentes dans les extraits augmentent quand le pH diminue, quelle que soit la nature de l'échantillon; les quantités de K extraites sont indépendantes du pH des solutions, à moins que celles-ci ne soient extrêmement diluées (mais, dans ce dernier cas, la concentration totale en cations échangeables ne peut être maintenue constante).

3°- les quantités de P, de Cu et de Zn extraites sont d'autant plus grandes que la concentration en ions H^+ des réactifs est plus élevée, quelles que soient la nature de l'échantillon de sol et la concentration moléculaire de la solution extractive.

4°- les quantités de Ca, de Mg, de K, de Cu, de Zn présentes dans des extraits de pH égaux sont d'autant plus grandes que la concentration moléculaire du tampon est elle-même plus grande; mais, dans le cas du P, les quantités solubilisées ne dépendent que du pH.

Ces divers résultats ont été confrontés avec les données bibliographiques concernant l'état dans le sol des éléments étudiés. Les comportements du P, du Cu et du Zn ont particulièrement retenu mon attention : certains des résultats expérimentaux relatifs au P sont favorables à l'hypothèse suivant laquelle le P dans le sol participe à la formation d'un cation complexe $[PO_4HM_n]^{(n-2)+}$, où M est un cation échangeable (Ca par exemple). Dans le cas des échantillons argileux, la solubilisation du Cu et du Zn est parallèle à celle de l'aluminium et du fer : on est ainsi conduit à émettre l'hypothèse suivant laquelle le Cu et le Zn extraits proviennent de combinaisons de sorption dans lesquelles ces éléments occuperaient la place habituelle de Al, et suivant laquelle la mobilisation de tous ces éléments par les solutions acétiques acides serait le résultat de la rupture du réseau cristallin des argiles H devenues instables.

Divers modes de représentations graphiques ont été systématiquement essayés : la première utilisée a été la représentation : -pH en abscisses (ou $\log H^+$), quantités solubilisées de l'élément M en ordonnées (courbes

C). Ce système, qui est le plus communément employé, présente l'inconvénient d'être dissymétrique : en effet, en abscisses sont portés les logarithmes d'une concentration et en ordonnées des nombres naturels mesurant des quantités solubilisées ou des concentrations : c'est pourquoi il était intéressant de recourir à des représentations symétriques. J'ai donc également tracé les courbes de solubilisation dans le système bilogarithmique : - pH; $\log M$ (courbes L) et dans le système des nombres naturels : $/H^+ /$; M (courbes D).

Lorsque les quantités extraites dépendent du pH, les courbes C ont une allure sigmoïde analogue à celle des courbes de neutralisation. J'ai constaté que, très souvent, l'équation : $\text{pH}_{\text{extraits}} = \text{pk} + \log \frac{\text{M fixé}}{\text{H fixé}}$ rend approximativement compte des résultats expérimentaux. On est donc conduit à interpréter les échanges entre les ions du sol et les ions H^+ des solutions comme l'inverse de phénomènes de neutralisation : les combinaisons d'adsorption présentes dans le sol seraient analogues à des combinaisons salines, résultats de la neutralisation plus ou moins complète d'un acide faible insoluble (colloïde argileux ou humique) par les bases du sol. Les points d'inflexion des courbes fourniraient une mesure des pk apparents, dépendant et des pk réels des groupements acidoïdes et des degrés d'ionisation des combinaisons : les résultats sont favorables à l'hypothèse suivant laquelle les groupements acidoïdes des sols non calcaires sont prédestinés à être saturés par tel ou tel cation, les ions K, Ca et Mg saturant de préférence les groupements acides les plus faibles, les ions Cu et Zn, les groupements acides les plus forts.

Les courbes L présentent une allure très régulière, mais peuvent être cependant décomposées, d'une manière approximative, en 2 arcs de courbe AB et BC.

Dans le cas du Ca, du Mg, du K et du P, l'arc AB correspondant aux pH d'extraction les plus élevés, est approximativement linéaire; on aurait donc :

$$M = k / \text{H}^{+m}, \text{ relation analogue à celle de FREUNDLICH.}$$

Dans le cas du Cu et du Zn, certaines des courbes de solubilisation L ont une allure sigmoïde, comme les courbes de dissociation des complexes organiques tracées dans le même système de coordonnées : cette constatation est à rapprocher des résultats de l'étude spectrographique de certaines argiles, montrant que les ions rétrogradés : l'ion Al original et les ions de remplacement Cu et Zn, ont

au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par des oxygènes ou des oxhydriles une position identique à celle des ions Cu et Zn hexacoordonnés dans de nombreux complexes organiques.

Les courbes D'ont en général une allure parfaitement régulière : elles tournent leur concavité vers les abscisses positives ; cependant certaines des courbes relatives au Cu et au Zn possèdent des points d'inflexion et présentent des arcs dont la concavité est tournée vers les ordonnées positives ; ce qui est incompatible avec l'existence de phénomènes d'échange entre les ions Cu et Zn du sol et les ions H^+ des solutions.

L'examen des courbes de solubilisation est donc susceptible de fournir d'utiles renseignements sur la nature des liaisons unissant les éléments à leurs accepteurs acidoïdes dans le sol.

L'étude de la cinétique de l'extraction montre que les réactions de solubilisation, pourtant très rapides, le sont moins que les réactions du 1er ordre de même vitesse initiale. Les divers éléments sont d'autre part extraits avec des vitesses différentes, le K étant plus rapidement solubilisé que le Ca et le Mg, eux-mêmes plus rapidement solubilisés que le Cu, le Zn et le P.

Dans la seconde partie de mon mémoire, j'ai d'abord fait une étude bibliographique de l'intervention des ions H^+ dans l'absorption des éléments par les racines : mobilisation des éléments dans la rhizosphère et transfert de ceux-ci du sol à la plante. Puisque le sol est capable de s'opposer énergiquement à toute acidification importante, on est conduit à considérer comme assimilables les quantités solubilisables par les ions H^+ dans des conditions d'acidité voisines de celles du sol en place. Il m'a donc paru intéressant de définir la notion de pH du sol, puis de chercher une mesure de la résistance qu'offre le sol à une très faible acidification locale.

Cette étude m'a permis de proposer une technique de détermination du pH du sol susceptible de fournir des résultats suffisamment reproductibles et donnant une image assez fidèle de la réaction du sol en place : pH d'une suspension de sol dans une solution $\frac{N}{50}$ de KCl, concentration voisine de celle de la solution de la plupart des sols des régions tempérées.

J'ai mesuré l'acidification du sol au voisinage immédiat des racines de blé, d'avoine et d'orge : cette acidification est très faible (0,2 unité pH), mais sur un exemple précis, j'ai montré qu'elle était suffisante pour accroître de façon notable la quantité d'éléments mobilisable au voisinage du pH propre du sol.

Dans la troisième partie de mon mémoire, j'ai essayé de tirer parti des résultats précédents en vue d'apprécier la fertilité minérale du sol.

Il paraît légitime d'admettre que les quantités solubilisées par le tampon acétique dont le pH est voisin du pH propre du sol et dont la concentration en ions échangeables est approximativement égale à celle de la solution du sol fournissent une mesure fidèle des quantités immédiatement disponibles pour les plantes; mais cette notion d'ordre statique doit être complétée par une notion d'ordre dynamique : on conçoit en effet qu'un sol soit d'autant plus apte à céder ses éléments aux végétaux qu'une augmentation très faible de la concentration en ions H^+ des solutions extractives entraîne une augmentation plus grande des quantités solubilisées : ce nouvel indice peut être mesuré graphiquement par la pente de la tangente aux courbes D ($/H^+$ en abscisses; quantités solubilisées en ordonnées) au point dont l'abscisse correspond au pH du sol.

Les tracés des courbes relatives à des extractions par des tampons acétiques de concentration M et M en

acétate de Na présentent des paliers dès que le pH est suffisamment acide : les quantités d'éléments solubilisées aux paliers constitueraient les réserves assimilables. L'examen des particularités des courbes de solubilisation par les tampons acétiques M⁵⁰ en acétate alcalin fourniraient des renseignements supplémentaires quant au degré de potentialité de ces réserves.

J'ai d'autre part cherché une mesure des quantités rapidement assimilables qui dépende explicitement de la notion de temps : ces quantités pourraient être appréciées par les quantités solubilisées après une agitation de 30 secondes d'une prise d'essai de sol avec une solution tampon de pH 4,8.

Pour un certain nombre d'échantillons sur lesquels j'avais pu recueillir les renseignements dignes de foi, j'ai constaté que les indices chimiques précédents donnaient des renseignements en accord avec les résultats d'ordre agronomique.

Le dernier chapitre de mon travail est consacré à une étude des méthodes microbiologiques utilisant Aspergillus niger permettant de déterminer le Cu et le Mg assimilables : j'ai remarqué que les renseignements fournis par les critères de solubilisation étaient en accord avec ceux des techniques microbiologiques.

Ce travail qui fait essentiellement appel à des notions de physico-chimie du sol peut donc aider à la connaissance des rapports entre le sol et la plante et au diagnostic de l'état de la nutrition minérale des végétaux.

R E F E R E N C E S

- 1 - ANNE P., 1945, Ann. Agron. 15, 161, 1945.
- 2 - AUDIDIER L., F. de FERRIERE, laboratoire des Potasses d'Alsace, pluviométrie et nutrition potassique par F. de FERRIERE.
- 3 - BARBIER G., 1941, Ann. Agron. 11, 208, 1941.
- 4 - BARBIER G., 1948, Ann. Agron. 18, 324, 1948; 18, 325, 1948, 18, 326, 1948.
- 5 - BARBIER G., J. CHABANNES, 1949, Ann. Agron. 19, 343, 1949.
- 6 - BARBIER G., J. CHABANNES, P. MIALLET, 1946, Ann. Agron. 16, 7, 1946.
- 7 - BARBIER G., M. LESAIN (Mme), E. TYSZKIEWICZ (Mlle) 1954, Ann. Agron. 5, 923, 1954.
- 8 - BARBIER G., M. MAROGER, L. GACHON, 1951, Ann. Agron. 2, 317, 1951.
- 9 - BARBIER G., E. TYSZKIEWICZ (Mlle), C.R. 235, 1946, 1952 238, 1733, 1954.
- 10 - BERG H., 1947, Kgh. Norske Vidensk. Selsk. Forh., 20, 41, 1947.
- 11 - BILLMANN E., S.T. JENSEN, 1927, Comm. Int. Soil Sci. Trans. B 236 et 274, 1927.
- 12 - BITTEL R., 1951, Ann. Agron. 2, 144, 1951.
- 13 - BITTEL R., 1954, 8e Congrès Int. Bot., Physiol. nutr.
- 14 - BLANC-AICARD D. (Mme), 1955, Ann. Agron. 6, 615, 1955.
- 15 - BOISCHOT P., M. COPPENET, J. HEBERT, 1949, Ann. Agron., 19, 103, 1949.

- 16 - BOULD C., 1954, 8e congrès Int. Bot., Physiol. nutr.
- 17 - BRADFIELD R., 1931, J. phys. Chem. 35, 360, 1931
- 18 - BRADFIELD R., 1941, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 6, 8, 1941
- 19 - BRAY R.H., E. DE TURK, 1938, Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 3, 101, 1938.
- 19a - BRINDLEY G.W., R.F. YOUELL, 1951, Acta Cryst., 4, 495, 1951.
- 20 - BROWN A.L., 1950, Soil Sci, 69, 349, 1950.
- 21 - BROYER T.C., R. OVERSTREET, 1940, Am. J. Bot. 27, 425, 1940.
- 22 - BUEHRER T.F., 1932, Arizona Expt. Stat, Tech Bull. 42, 1932.
- 23 - BURD J.S., 1925, Soil Sci, 20, 269, 1925.
- 24 - BURD J.S., J.C. MARTIN, 1924, Soil Sci, 18, 151, 1924.
- 25 - BURSTROM H., 1945, Archiv. Bot. K. Svenska Vet. Akad, 32 A (7) 1, 1945.
- 26 - CHAMINADE R., 1933, Ann. Agron. 3, 799, 1933.
- 27 - CHAMINADE R., 1934, Ann. Agron. 4, 626, 1934.
- 28 - CHAMINADE R., 1936, Ann. Agron. 6, 818, 1936.
- 29 - CHAMINADE R. 1944, les formes du phosphore dans le sol Dunod Ed. 1944.
- 30 - CHAMINADE R., 1946, Ann. Agron. 16, 229, 1946.
- 31 - CHAMINADE R., Ann. Agron. 3, 95, 1952; 4, 399, 1953; 6, 363, 1955.
- 32 - CHANDLER R.F., M. PEECH, C.W. TCHANG, 1945. J. Am. Soc. Agron. 37, 704, 1945.
- 33 - CHAPMANN H.D., J.H. AXLEY, D.S. CURTIS, 1940, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 5, 191, 1940.
- 34 - CLARK J.S., M. PEECH, 1955, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 19, 171, 1955.
- 35 - COPPENET M., 1949, Ann. Agron. 19, 798, 1949.

- 36 - CZAPEK F., 1896, Jahr. Wiss. Bot. 29, 321, 1896
- 37 - DAVIS L.E., 1945, J. Phys. Chem. 49, 473, 1945.
- 38 - DAVIS L.E., 1945, Soil Sci, 59, 379, 1945.
- 39 - DEHERAIN P.P., MEYER, 1879, Ann. Agron. 5, 161, 1879.
- 40 - DEHERAIN P.P., KAYSER, 1880, Ann. Agron. 6, 509, 1880.
- 41 - DEMOLON A., la dynamique du sol, Dunod Ed. 1952.
- 42 - DEMOLON A., la croissance des végétaux cultivés.
Dunod Ed.
- 43 - DEMOLON A., G. BARBIER, 1930, Ann. Agron., 329, 1930.
- 44 - DEMOLON A., E. BASTISSE, 1934, Ann. Agron. 4, 53, 1934.
- 45 - DEMOLON A., DUPONT (Mlle) 1924, C.R., 179, 300, 1924.
- 46 - DENIZOT H., BEL B., MATHIEU G., 1953, Ann. Agron. 4,
669, 1953.
- 47 - DIRKS B., F. SCHEFFER, 1930, Superphosphate 6, 75, 1930.
- 48 - DOLE M.W., 1952, Soil Sci, 73, 135, 1952.
- 49 - DONALD C., B.I. PASSEY, R.J. SWABY, 1952, J. gen.
Mikrobiol. 7, 211, 1952.
- 50 - DONALD C., B.I. PASSEY, R.J. SWABY, 1952, Austr. J.
Agric. Res. 3, 305, 1952.
- 51 - DROUINEAU G., 1943, Ann. Agron. 13, 16, 1943.
- 52 - DE SIGMOND A., 1906, Ann. Agron. 2, 396, 1906.
- 53 - DYER B., 1894, J. Chem. Soc. 65, 115, 1894.
- 54 - EGNER H., 1932, Medd. Fors. Forsoks. Väsendet N° 51.
- 55 - EGNER H., 1946, Zeits Bodenk. Pflanz. 21-22, 270, 1940.
- 56 - ELGABALY M.M., 1950, Soil Sci, 69, 167, 1950.
- 57 - ELGABALY M.M., H. JENNY, R. OVERSTREET, 1943, Soil Sci,
55, 257, 1943.
- 58 - EMSCHWILLER G., 1951, Chimie Physique, t. 3, 1048-9,
Presses Univ. 1951.

- 59 - ERKAMA J., 1947, public. Acad. Sci. de Finlande, Série A : über die Rolle von Kupfer und Mangan im Leben der höheren Pflanzen.
- 60 - FAWZI H., R. OVERSTREET, L. JACOBSON, 1954, Plant. Physiol. 29, 234, 1954.
- 61 - FEHER D., 1934-8, Arkiv. Mikrobiol. 5, 421, 1934; 9, 193, 1938.
- 62 - FLEURY P., P. BALATRE, 1947, les inositols.
- 63 - FRAPS G.S., 1929, Texas Agric. Exp. Stat. Bull. 391, 1929.
- 64 - FROMAGEOT A., 1928, C.R., 186, 787, 1928.
- 65 - GEDROIZ K.K., 1922, public. du Commissariat à l'Agric. U.R.S.S. Réf. de KELLEY W.P., 1948 : Cation exchange in soil, Reinhold, 1948.
- 66 - GEDROIZ K.K. résumé des travaux dans KELLEY (c.f. 65).
- 67 - GORING, C.A.I., 1955, Plant and Soil, 6, 26, 1955.
- 68 - GRAHAM, BAKER, 1951, Soil Sci, 72, 435, 1951.
- 69 - HIBBARD P.L., 1940, Hilgardia, 13, 1, 1940.
- 70 - HISSINK D.J., 1923, Soil Sci, 15, 269, 1923.
- 71 - HOAGLAND D.R., 1925, Hilgardia 1, 227, 1925.
- 72 - HOAGLAND D.R., 1948, Lectures on the inorganic nutrition of plants p. 8, Chronica Botanica Cpy, 1948.
- 73 - HOFF-JORGENSEN E., 1944, Kgh Danske Videnskab. Selskab. Math. Fys. Medd. 21, 7, 1944.
- 74 - Intern. Soc. Soil Sci, Soil Reaction Committee, 1930; 2, 77 et 141, 1930.
- 75 - JACKMANN R.H., C.A. BLACH, 1952, Soil Sci, 73, 167, 1952.
- 76 - JACOBSON L., L. ORDIN, 1954, Plant and Soil, 29, 70, 1954.
- 77 - JACOBSON L., R. OVERSTREET, 1947; Am. J. Bot. 34, 415, 1947.

- 78 - JAVILLIER M., 1952, les éléments chimiques et le monde vivant, Flammarion 1952.
- 79 - JAVILLIER M., 1914, Bull. Soc. Chim. Biol. 1, 55, 1914.
- 80 - JENNY H., 1936, J. Phys. Chem. 40, 501, 1936.
- 80a - JENNY H. A.D. AYERS, 1939, Soil. Sci, 48, 443, 1939.
- 81 - JENNY H., R. OVERSTREET, 1939, Soil Sci, 47, 287, 1939.
- 82 - JENNY H., R. OVERSTREET, A.D. AYERS, 1939. Soil Sci, 48, 9, 1939.
- 83 - JENSEN H.L., 1936, Proc. Linne Soc. NSW 61, 27, 1936.
- 84 - JOHNSTON J., G.L. FREAR, 1929, J. Am. Chem. Soc. 51, 2082, 1929.
- 85 - JOHNSTON J., E.D. WILLIAMSON, 1916, J. Am. Chem. Soc. 38, 975, 1916.
- 86 - KAHANE E., 1935, Ann. Chim. anal., 17, 175, 1935.
- 87 - KARLSSON N. 1952, Kungl. Landbrucksakad. Tidskrift. 2, 297, 1952.
- 88 - KERR H.W., 1928, J. Am. Soc. Agr. 20, 309, 1928 et Soil Sci 26, 385, 1928.
- 89 - KLINE W.D., 1929, J. Am. Chem. Soc. 51, 2092, 1929
- 90 - LANGMUIR I., 1918, J. Am. Chem. Soc. 40, 1361, 1918.
- 91 - LAVOLLAY J., 1936, Le Magnesium, Hermann Ed., 1936
- 92 - LEULIER A., L. VELLUZ, H. GRIFFON, 1928, Bull. Soc. Chim. Biol. 10, 891, 1928.
- 93 - LEVINE A.K., J.S. JOFFRE, 1947, Soil Sci, 63, 407, 1947.
- 94 - LEVINSKAS G.L., W.F. NEUMAN, 1955, J. phys. Chem. 59, 164, 1955.
- 95 - LIVERANT L., 1952, Ann. Agron. 3, 472, 1952.
- 96 - LOW P.F., 1955, Soil Sci Soc Am. Proc. 19, 135, 1955.
- 97 - LUCAS R.E., 1948, Soil Sci, 66, 119, 1948.
- 98 - LUNDEGARDH H., 1942, Soil Sci, 54, 177, 1942.

- 99 - LUNDEGARDH H., 1946, Nature, 157, 575, 1946.
- 100 - LUNDEGARDH H., 1947, Ann. Rev. Biochem. 16, 503, 1947.
- 101 - LUNDEGARDH H., 1951, Leaf Analysis trad. par MITCHELL, Hilger 1951.
- 102 - LUNDEGARDH H., 1952, Nature, 169, 1088, 952.
- 103 - LUNDEGARDH H., G. STENLID, 1944, Arkiv Bot, K. Vet Akad
31 A, (10), 1, 1944.
- 104 - LUNDEGARDH H., G. STENLID, 1944, Nature, 153, 618, 1944.
- 104a- LYMAN C., L.A. DEAN, 1942 Soil Sci, 54, 315, 1942.
- 105 - MAC GEORGE W T, 1937. J. Am. Soc. Agron. 19, 841, 1937.
- 106 - MACHEBOEUF M., J. DELSAL, 1943, Bull. Soc. Chim. Biol.
25, 116, 1943.
- 107 - MAC LEAN , BAKER, 1953, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 17,
100-153, 1953.
- 108 - MACLIS L., 1944, Am. J. Bot. 31, 183, 1944.
- 109 - MALQUORI M., L. WIRKLANDER, 1950, Trans 4. Congrès Sci.
Sol. 1, 141, 1950.
- 110 - MAQUENNE L., E. DEMOUSSY, 1919, C.R. 168, 489, 1919.
- 111 - MARSHALL C.E., 1942, J. Phys. Chem. 46, 52, 1942.
- 112 - MARSHALL C.E., 1942, J. Phys. Chem. 46, 327, 1942.
- 113 - MARSHALL , 1942, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 7, 182, 1942.
- 114 - MARSHALL C.E., 1948, Soil Sci. 65, 57, 1948.
- 114a- MARSHALL C.E., 1949, The Colloid Chemistry of the silicate
minerals, Acad. Press 1949.
- 115 - MARSHALL C.E., C.A. KRINBILL, 1942, J. Phys. Chem. 46,
1077, 1942.
- 116 - MATHIEU-REVERDY G., 1949, Ann. Agron. 19, 567, 1949.
- 117 - MATTSON S., Soil Sci : 30, 159, 1930; 31, 311, 1931;
32, 343, 1931; 34, 209, 1932.
- 118 - MATTSON S., 1945, Landb. Högsk. Ann., 12, 119, 1945.

- 119 - MATTSON S., 1948, Landb. Högsk Ann. 15, 308, 1948.
- 120 - MATTSON S., K.G. LARSSON, 1946, Soil Sci, 61, 313, 1946.
- 121 - MORGAN M.F., 1935, 3e Cong. Intern. Sci. Sol., 1, 103, 1935.
1937-9 Connecticut Agr. Expt. Stat. New.
Haven. Bull. 392 et 127.
- 121a- MUKHERJEE J.N., B. CHATTERJEE, B.N. BANERSEE, 1947,
J. Colloid Sci, 2, 247, 1947.
- 121b- MUKHERJEE J.N., B. CHATTERJEE, A. RAY, J. Colloid.
Sci. 3, 437, 1948.
- 122 - MULDER E.G., 1938, Ann. ferment. 4, 513, 1938.
- 123 - MULDER E.G., 1948, Ana. Chim. acta 2, 793, 1948.
- 123a- OTSUBO Y., 1951, J. Chem. Soc. Japan, 72, 573, 1951.
- 124 - OVERBEEK S.T.G. dans Kolloïd Sci, 1, Elsevier, sous la
direction de H.R. KRUYT.
- 125 - OVERSTREET R., T.C. BROYER, 1940, Proc. Nat. Acad. Sci
U.S. 26, 16, 1940.
- 126 - PAILLUSEAU E., G. HURIEZ, 1951, Ann. Agr. 2, 361, 1951.
- 127 - PALLMANN H., 1930, Kolloïd. Beihefte, 30, 334, 1930.
- 127a- PAVER H., C.E. MARSHALL, 1934. J. Soc. Chem. Ind. 53,
750, 1934.
- 128 - PEDERGEN N., 1953, Plant and Soil, 4, 252, 1953.
- 129 - PEECH M., 1947, Methods of Soils investigations U.S.
Dép. Agric., Circ. 757, 1947.
- 130 - PEECH M., R. BRADFIELD, 1948, Soil Sci, 65, 35, 1948.
- 131 - PEECH M., L. ENGLISH, 1944, Soil Sci, 57, 167, 1944.
- 132 - PIERRE W.H., 1930, Soil Sci, 29, 137, 1930.
- 133 - PIPER C.S., Soil and Plant analysis, A Monograph from the
Waite Agric. Res. Institute, Adélaïde, Aus-
tralie.
- 134 - PURI A.N., 1936, Soil Sci, 42, 39, 1936.
- 135 - REED J.F., R.W. CUMMINGS, 1945. Soil Sci 59, 97, 1945.

- 136 - ROBERTSON R.N., M.J. WILKINS, 1948, Aust. J. Sci. Res, B 1, 17, 1948.
- 137 - ROGERS H.T., 1942, Soil Sci, 54, 499, 1942.
- 138 - ROSS C.S., S.B. HENDRICKS, 1942, Soil Sci Soc, Am. Proc. 6, 58, 1942.
- 139 - ROTHSTEIN A., 1954, Symposium VIII of the exp. biol., Cambridge Univ. Press, 1954.
- 140 - SACHS J., 1868, Physiologie végétale trad. par MICHELI 1868.
- 141 - SANDELL E.B. 1950, Colorimetric Determination of traces of metals p. 149, Interscience, 1950.
- 142 - SCHLOESING, T., 1866, C.R., 63, 1007, 1866.
- 143 - SCHLOESING T., 1885, Etude de la chimie agricole, Dunod, 1885.
- 144 - SCHLOESING T., fils, 1898, C.R. 127, 236, 1898.
- 145 - SCHLOESING T., fils, 1898, C.R. 127, 327, 1898.
- 146 - SCHLOESING T., fils, 1899, C.R. 128, 1004, 1899.
- 147 - SCHOFIELD R.F., 1946, Soil and Fertilizers 9, 265, 1946.
- 148 - SCHOFIELD R.F., A.W. TAYLOR, 1955, Soil Sci Soc Am Proc. 19, 164, 1955.
- 149 - SCHWARZENBACH G., 1949; Chimia, 3, 1, 1949.
- 149a- SHAW E., DEAN L.A., 1952 Soil Sci 73, 341, 1952.
- 150 - SMITH F.B., P.E. BROWN, H.C. MILLAR, H.L. BODILY, 1937 Soil Sci, 43, 93, 1937.
- 151 - STANFORD G.W., 1947, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 12, 167, 1947.
- 152 - STEENBJERG F. dans : Trace elements in plants physiology, Chronica Botanica Cpy, 1950.
- 153 - STEENBJERG F., E. BOKEN, 1950, Plant and Soil, 2 195, 1950.
- 154 - STOKLASA J. 1908, Jahr. Wiss. Bot. 46, 55, 1908.
- 155 - THIEL A., H. HEINRICH, E. VAN HENGEL, 1938, Berichte 71 756, 1938.

- 155a- THOMAS C.L., J. HICKEY, G. STECKER, 1950, Ind. Eng. Chem. 42, 866, 1950.
- 156 - THOMPSON H.S., 1850, J. Roy Agr. Soc. 11, 68, 1850.
- 157 - THORNE D.W., W.D. LAWS, A. WALLACE, 1942, Soil Sci 41, 329, 1936.
- 158 - TROCME S. 1949, C.R. Ac. Agr. 36, 517, 1950.
- 159 - TROESCH A. 1950 : Lois cinétiques de l'adsorption et de la désorption : dans Adsorption et Cinétique hétérogène, public. CNRS, 1950.
- 160 - TRUOG E, 1930, J. Am. Soc. Agron., 122, 874, 1930.
- 161 - TRUOG E., dans Mineral Nutrition of Plants, Univ. of Wisconsin Press, 1953.
- 162 - ULRICH A., 1941-2, Am. J. Bot. 28, 526, 1941; 29, 220, 1942.
- 163 - VAN BEMMELEN J.M. 1888, Landw. Vers. Stat; 35, 69, 1888.
- 163a- VANDECAVEYE S.C. dans Diagnostic Techniques for Soils and Crops, The Am. Potash Institut 1948.
- 164 - VANSELOW A.P., 1932, Soil Sci, 33, 95, 1932.
- 165 - VERMAAT J.B., G.J. VAN DER BIE, 1950, Plant and Soil 2, 257, 1950.
- 166 - VILLARD H.H., L.H. GREATHOUSE, 1917, J. Am. Chem. Soc. 39, 2366, 1917.
- 167 - WALDLEIG C.H., 1949, Ann. Rev. Biochem. 18, 655, 1949.
- 168 - WAY J.T., 1850, J. Roy Agr. Soc. 11, 313, 1850 et 13, 121, 1852.
- 169 - WEAR J.I., A.L. SOMMER, 1947, Soil Sci Soc. Am. Proc. 12, 143, 1947.
- 170 - WEY R., Groupe français des Argiles, Public. CNRS, 5, 19 1953.
- 171 - WIEGNER G., 1912, J. Landw, 60, 11, 1912.
- 172 - WIEGNER G., 1930, Kolloid Z, 51, 49, 1930.
- 173 - WIEGNER G., 1931, J. Soc. Chem. Ind L. 55, 1931 et L 105 1931.

- 174 - WIEGNER G., 1935, 3e Congrès Intern. Sci Sol 3, 5, 1935.
- 175 - WIEGNER G., H. JENNY, 1927, Kolloid Z, 43, 268, 1927.
- 176 - WIEGNER G., H. PALLMANN, 1930, Zeits Pflanz. Düng.
A 16, 1, 1930.
- 177 - WILLIAMS D., N. COLEMAN, 1950, Plant and Soil 2, 243,
1950.
- 178 - WOLF B., V. ICHISAKA, 1947, Soil Sci, 64, 227, 1947
- 179 - WRENSHALL C.L., R.R. MAC KIBBIN, 1937, Can. J. Res.
15 B, 475, 1937.
- 180 - YOSHIDA R.K., 1940, Soil Sci, 50, 81, 1940.
-

TABLE des MATIERES

Pages

INTRODUCTION -

PREMIERE PARTIE -

Chapitre 1 - Techniques analytiques : extraction et dosages des éléments du sol 6

Chapitre 2 - Mise au point bibliographique sur l'état dans le sol du Ca, du Mg, du K, du P, du Cu et du Zn 14

a) Etat dans le sol du Ca, du Mg et du K; équations d'échange de cations 14

b) Etat du P dans le sol 24

c) Etat du Cu et du Zn dans le sol 29

Chapitre 3 - Résultats des extractions par les réactifs acétiques; discussion 33

a) Résultats des extractions du Ca, du Mg et du K 34

b) Résultats des extractions du P 43

c) Résultats des extractions du Cu et du Zn 47

Chapitre 4 - Etude des courbes de solubilisation ... 59

a) Choix des systèmes de représentations graphiques 59

b) Etude des courbes tracées dans le système de coordonnées : $\log /H^+/, M$ (courbes C) 65

c) Etude des courbes tracées dans le système de coordonnées : $\log /H^+/, \log M$ (courbes L) 81

d) Etude des courbes tracées dans le système de coordonnées $/H^+/, M$ (courbes D) 89

Chapitre 5 - Etude de la cinétique des extractions 93

DEUXIEME PARTIE -

Chapitre 1 - Mise au point bibliographique sur l'intervention des ions H^+ dans l'absorption des éléments par les racines 103

<u>Chapitre 2</u> - Essai de mesure du pH du sol	114
<u>Chapitre 3</u> - Essai de mesure de la contrainte exercée par le sol à l'égard d'une très faible acidification	126
<u>Chapitre 4</u> - Variations du pH au voisinage immédiatement des racines	135

TROISIEME PARTIE -

<u>Chapitre 1</u> - Mise au point bibliographique sur les méthodes chimiques d'extraction des éléments considérés comme assimilables par les végétaux	140
<u>Chapitre 2</u> - Essai d'estimation chimique de la fertilité actuelle du sol	149
<u>Chapitre 3</u> - Essai d'estimation chimique des réserves assimilables du sol	157
<u>Chapitre 4</u> - Confrontation des indices de solubilisation et des résultats culturaux	177
<u>Chapitre 5</u> - Méthode microbiologique d'estimation du Mg et du Cu assimilables (<i>Aspergillus niger</i>); confrontation des indices chimiques de solubilisation avec les résultats de la technique microbiologique	182

RESUME -

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES FACTEURS DU RENDEMENT DE LA PHOTOSYNTHÈSE

Vu et approuvé :

Paris, le 4 Mars 1956

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES

Vu

et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean SARRAILH

